

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

# Synthese eines hypersilylstabilisierten Phosphorbiradikaloids sowie Untersuchungen zur Reaktivität

## Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

*doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Anne-Kristin Rölke, geb. am 06.12.1989 in Lutherstadt Wittenberg

Rostock, 28.10.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2013 bis Oktober 2016 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz (Universität Rostock)
2. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal (Leibniz-Institut für Katalyse Rostock)

Datum der Verteidigung: 24.01.2017

## **ERKLÄRUNG**

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 28.10.2016

---

Anne-Kristin Rölke

## **Danksagung**

Mein ganz besonderer Dank gilt an aller erster Stelle Prof. Dr. Axel Schulz für die Vergabe dieses überaus interessanten Themas und der Möglichkeit dadurch mein bisheriges Wissen in diesem Themengebiet weiterhin zu vertiefen und die Grenzen des Möglichen innerhalb dieses Komplexes weiter auszureizen. Er stand mir jeder Zeit mit Rat zur Seite, nicht nur durch seine praktischen und theoretischen Fähigkeiten und Erfahrungen in diesem Fachbereich, sondern auch durch viele wissenschaftliche Gespräche und Hilfestellungen bei so manchen Problemen erleichterte Prof. Dr. Axel Schulz mir das Arbeiten um einen erheblichen Teil. Ohne das in mich gesetzte Vertrauen seinerseits, das den Grundstein dieser Arbeit legte, könnte ich diese Dissertation heute nicht vorlegen.

Dr. Ronald Wustrack danke ich für die Betreuung während der gesamten Zeit des praktischen Arbeitens im Labor, die zur Anfertigung dieser Arbeit grundlegend war und für die doch zeitaufwendigen Korrekturen der schriftlichen Arbeit. Ohne seine Hilfestellungen bei der praktischen und theoretischen Arbeit wäre eine so schnelle Einarbeitung in das Labor nicht möglich gewesen.

Zu großem Dank bin ich Dr. Alexander Hinz verpflichtet, ohne dessen Know-How und seine unzählige Vorarbeit auf diesem umfassenden Themengebiet ich diese Arbeit heute gar nicht vorlegen könnte! Er war zu jeder Zeit bereit mir mit wissenschaftlichen Diskussionen und Gesprächen Hilfestellungen zu geben und damit löste er auch so manch kniffliges Problem bei der Synthese einiger Verbindungen, an denen ich sonst verzweifelt wäre. Vielen Dank Alex!

Dr. Jonas Bresien und René Labbow danke ich für die quantenchemischen Berechnungen einiger Verbindungen, sowie Dr. Alexander Villinger, Dr. Alexander Hinz und Isabell Schicht für das Messen und Lösen jeder einzelnen Röntgenkristallstruktur der hier veröffentlichten Verbindungen.

Ich bedanke mich bei der gesamten Analytischen Abteilung für die geleistete Arbeit, wobei ich dabei besonders die NMR-Abteilung des Hauses herausstellen möchte, Dr. Dirk Michalik, Frau Brigitte Goronzi und Frau Heike Borgwaldt, die zu jeder Zeit bereit waren, neben den Standardmessungen, einzelne aufwendige Messungen für mich vorzunehmen. Weiterhin bedanke ich mich bei der NMR-Abteilung der Universität Hamburg, welche die Festkörper NMR-Messungen vorgenommen haben und vorallem bei Dr. Youngjoo Lee.

Ich möchte allen Kollegen des Arbeitskreises Schulz für die nette Atmosphäre und die tolle Aufnahme in den Arbeitskreis danken. Es war eine sehr prägende und erfrischende Zeit mit euch. Dabei möchte ich mich besonders bei dem Labor 140, und damit bei Dr. Katharina Sievert, Lukas, Phillip und Benny bedanken für die tolle Stimmung und die musikalische Untermalung die den Laboralltag doch etwas fröhlicher machte und ich so über manche Rückschläge besser hinwegsehen konnte.

Aber nicht nur ein reibungsloser Laboralltag war zum Gelingen dieser Arbeit notwendig, sondern auch der stetige Rückhalt im Privaten. René, Jessi, Caspar, Anja und Laura, euch allen bin ich sehr dankbar. Ihr habt mich nicht nur durch viele Unternehmungen und tolle Gespräche ständig bei guter Laune gehalten, sondern ihr hattet zu jeder Zeit ein offenes Ohr ob gleich es sich um Probleme bei der Arbeit oder im Privaten handelte. Auf euern Rückhalt und eure Meinung konnte ich immer zählen. Ihr habt einen großen Teil dazu beigetragen, dass ich heute hier stehe und nicht aufgegeben hab auf halber Strecke. Vielen Dank!

Und zu Guter Letzt gilt mein Dank meiner Familie und meinen Freunden! Meinen Eltern Wilfried und Kathrin und meiner Schwester Ivonne, die mich sowohl finanziell während meines Studiums unterstützt haben und mir immer das Gefühl gegeben haben ich gehe den richtige Weg egal wo lang er führen mag. Euer Vertrauen hat mir so oft Kraft gegeben und das Gefühl das ich alles erreichen kann, wenn ich es nur wirklich möchte. Ihr habt mich aufgefangen als ich kurz vor dem Scheitern war und seid den Weg bis hierher mit mir gegangen mit jeglicher nötigen Unterstützung und ohne Zweifel! Vielen Dank

So eine Arbeit ruht nicht auf den Schultern einer einzelnen Person. Genau aus diesem Grund bedanke ich mich abschließend bei all den Menschen die mich diese acht Jahre lang, während der Zeit meines Studiums und der gesamten Promotion, begleitet haben und mir zur Seite standen! Euch allen möchte ich diese Arbeit widmen! Ich hoffe ihr seid nicht nur bis hierher mit mir gegangen, sondern ich kann auch in Zukunft immer auf euch zählen!

***Vielen Dank!***

*„Habe den Mut, alles zu beginnen, was du dir erträumst, denn Kühnheit trägt  
Genie, Kraft und Zauber in sich!“ (Goethe)*

*„Leben heißt Veränderung! Sagte der Stein zur Blume und flog davon!“*

## Zusammenfassung

In der hier vorliegenden Dissertation werden die Ergebnisse zur Synthese und Isolierung eines hypersilyl stabilisierten  $P_2N_2$ -Biradikaloids sowie die Untersuchung der Reaktivität dieses Biradikaloids und die damit verbundenen Synthesen neuer Verbindungen präsentiert. Im Fokus dieser Arbeit standen dabei die Variation des organischen Restes von Terphenyl zu Hypersilyl zur Stabilisierung des 1,3-Diphospha-2,4-diaza-1,3-diyls und die erfolgreiche Isolierung dieser Verbindung. Der geringe sterische Anspruch der Hypersilylgruppe und der höhere Elektroneneintrag in den  $P_2N_2$ -Vierring im Vergleich zur Terphenylgruppe verändern die Reaktivität und die kinetische Stabilität des Biradikaloids. Es gelang das bisher nur intermediär beobachtete hypersilyl stabilisierte Phosphorbiradikaloid in einer moderaten Ausbeute von rund 40 % zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Dissertation liegt in der Aufklärung der Reaktivität dieser Verbindung, insbesondere im Vergleich zur bisher sehr gut untersuchten Terphenylspezies  $[P(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ . Sowohl die Addition kleiner Moleküle mit Einfachbindungen, als auch die Addition von Doppel- und Dreifachbindungen waren problemlos möglich. Ein weiterer Syntheseweg zu neuen 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadienen wurde zugänglich gemacht durch die Reaktion mit organisch substituierten Aziden. Die Umsetzung mit verschiedenen substituierten Isonitrilen resultierte in einer Ringerweiterung und führte somit zur Bildung bisher noch unbekannter *Cyclo*-pentadiene, welche isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten.

## Summary

In this thesis, the results of the synthesis and reactivity study of a silylated phosphorous centered biradicaloid ( $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$ ) are presented. Reactivity investigations of  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  led to the formation and isolation of several new cage compounds. The variation of the organic substituent from terphenyl to hypersilyl depending on the stability of the biradicaloid and the larger charge transfer of the hypersilyl group was in the focus of this work. The activation of small molecules as well as the activation of double-bond and triple-bond containing systems was shown. A new synthetic route to 1,3,5-triaza-2,4-diphosphapentadienes by the reaction with different organic azides was developed. Upon adding isonitriles to  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  a ring expansion reaction leading to unknown cyclopentadienes was achieved.

## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	X
Vom SI-System abweichende Einheiten .....	XI
1. Zielsetzung .....	1
2. Einleitung .....	3
2.1 Bisheriger Kenntnisstand zu <i>Cyclo</i> -1,3-diphospha-2,4-diazanen .....	3
2.2 Reduktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-NHyp})]_2$ mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln .....	6
2.3 Biradikaloide .....	7
2.4 Kinetische Stabilisierung der $\text{P}_2\text{N}_2$ -Biradikaloide .....	13
3. Ergebnisse und Diskussion .....	15
3.1 Synthese eines hypersilyl stabilisierten Phosphorbiradikaloids .....	15
3.1.1 Reduktion des $[\text{CIP}(\mu\text{-NHyp})]_2$ mit Magnesium .....	15
3.1.2 Reduktion des $[\text{CIP}(\mu\text{-NHyp})]_2$ mit Lithium .....	16
3.1.3 Stabilität des Biradikaloids <b>1</b> in verschiedenen Lösungsmitteln .....	25
3.2 Addition kleiner Moleküle mit Einfachbindungen .....	29
3.2.1 Addition von Selen .....	29
3.2.2 Addition von Schwefel .....	30
3.3 Addition von kleinen Molekülen mit Doppel- und Dreifachbindungen .....	32
3.3.1 Addition von Aceton .....	32
3.3.2 Addition von Kohlenstoffdisulfid .....	35
3.3.3 Addition von Acetonitril .....	37
3.3.4 Addition von Tolan .....	39
3.4 Umsetzung des Biradikaloids <b>1</b> mit verschiedenen organischen Aziden unter Bildung neuer Triaza-diphospha-pentadiene .....	41
3.4.1 Synthese neuer 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadiene mit sterisch anspruchsvoll substituierten Aziden .....	43
3.5 Abspaltung der Hypersilylgruppen vom Biradikaloid <b>1</b> .....	59
3.6 Addition von Wasserstoff an das Biradikaloids <b>1</b> mit verschiedenen Reagenzien .....	62
3.6.1 Protonierung von <b>1</b> mit $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .....	62
3.6.2 Additionsreaktion mit molekularem Wasserstoff an <b>1</b> .....	63
3.7 Umsetzungen von <b>1</b> mit TEMPO, NO, CO und $\text{CO}_2$ .....	64
3.8 Rehalogenierung mit CuCl .....	65
3.9 Bildung noch unbekannter hypersilylsubstituierter <i>Cyclo</i> -pentadiene .....	67



3.9.1 Umsetzung von <b>1</b> mit Dimethylphenylisonitril.....	68
3.9.2 Umsetzung von <b>1</b> mit Mesitylisonitril .....	71
3.9.3 Untersuchungen zur Reaktivität von <b>20</b> .....	77
3.9.4 Umsetzung von <b>1</b> mit Terphenylisonitril .....	79
3.9.5 Umsetzung von <b>1</b> mit Diisonitrilen.....	84
3.10 Synthese eines neuen Dichlor- <i>cyclo</i> -1,3-diphospha-2,4-diazans mit Variation des sterisch anspruchsvollen Substituenten .....	90
4. Zusammenfassung und Ausblick .....	95
5. Anhang .....	98
5.1 Details zu den quantenchemischen Rechnungen.....	98
5.2 Zeitabhängiges <sup>31</sup> P-NMR-Spektrum einer Probe der Verbindung <b>1</b> aufgenommen in <i>n</i> -Hexan (extern kalibriert auf C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) über 24 Stunden .....	99
5.3 Arbeitstechnik.....	101
5.4 Analysemethoden .....	103
5.5 Experimentalteil.....	105
5.6 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen .....	138
5.7 Ausgewählte Atomabstände und Winkel in den Strukturen.....	142
6. Literaturverzeichnis.....	175

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abb.</b>	Abbildung	<b><i>n</i>-BuLi</b>	<i>n</i> -Butyllithium
<b>ATR</b>	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	<b>NMR</b>	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
<b>ber.</b>	berechnet	<b><i>o</i></b>	<i>ortho</i>
<b>theo.</b>	theoretisch	<b>pos.</b>	positiv
<b><math>\delta</math></b>	Chemische Verschiebung (NMR)	<b><i>p</i></b>	<i>para</i>
<b>DME</b>	Ethylenglycoldimethylether	<b>ppm</b>	<i>parts per million</i>
<b>EA.</b>	Elementaranalyse	<b>s</b>	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
<b>Et<sub>2</sub>O</b>	Diethylether	<b>bs</b>	brought Singulett (NMR)
<b>gef.</b>	gefunden	<b>Tab.</b>	Tabelle
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran	<b><math>\beta</math></b>	Biradikalcharakter
<b>Mes</b>	2,4,6-Trimethylphenyl	<b>HOMO</b>	<i>highest occupied molecular orbital</i>
<b>Dipp</b>	2,6-Diisopropylphenyl	<b>LUMO</b>	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
<b>Dmp</b>	2,6-Dimethylphenyl	<b>NBO</b>	<i>natural bond orbital</i>
<b>Mes*</b>	2,4,6-Tris( <i>tert</i> -Butyl)phenyl	<b>TEMPO</b>	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
<b>Ter</b>	2,6-Di(2,4,6-Trimethylphenyl)phenyl	<b><i>r</i><sub>kov</sub></b>	Kovalenzradius
<b>CAS</b>	<i>complete active space</i>	<b>Hyp</b>	Tris(trimethylsilyl)silyl
<b>SCF</b>	<i>self-consistent field</i>	<b>'Bu</b>	<i>tert</i> -Butyl
<b>acc.</b>	accumulation (Akkumulation)	<b>min</b>	Minuten
<b>IR</b>	Infrarot	<b>h</b>	hours (Stunden)
<b><i>J</i></b>	Kopplungskonstante	<b>w</b>	<i>weak</i> (IR)
<b>m</b>	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)	<b>CI</b>	chemische Ionisation
<b>MHz</b>	Megahertz	<b>quin.</b>	Quintett (NMR)
<b>Smp.</b>	Schmelzpunkt	<b>sec.</b>	Sekunden
<b>btmsa</b>	Bis(trimethylsilyl)acetylen	<b>EPR</b>	<i>electron paramagnetic resonance</i>
<b>RM</b>	Reduktionsmittel	<b>Üs.</b>	Überschuss
<b>Lsm.</b>	Lösungsmittel		

## Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x^{\circ}\text{C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Wellenzahl	$\text{cm}^{-1}$	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 0.01 \text{ m}^{-1}$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

## 1. Zielsetzung

Seit mehr als 20 Jahren beschäftigt das Thema um die Synthese und Strukturaufklärung von Biradikalen und Biradikaloiden viele verschiedene Arbeitsgruppen.<sup>[1-3]</sup> Aufgrund der hohen Reaktivität und Labilität dieser Verbindungsklasse ist es schwierig, diese zu isolieren. Für die erfolgreiche Isolierung ist es notwendig diese Substanzen kinetisch zu stabilisieren. 1995 gelingt der Gruppe um Niece die Synthese und Isolierung des ersten stabilen Biradikaloids.<sup>[4]</sup> Seit einigen Jahren beschäftigt sich der Arbeitskreis Schulz nunmehr mit der Synthese der Gruppe-15-Biradikaloiden.<sup>[5-8]</sup> 2011 konnte das offenschalige Singulett Biradikaloid  $[\text{P}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})]_2$  synthetisiert werden und darauf folgend das schwere Analogon  $[\text{As}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})]_2$ .<sup>[5,8]</sup> Die kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Gruppen dieser Biradikaloiden ist ein wesentlicher Schwerpunkt bei der Synthese und anschließenden Isolierung.

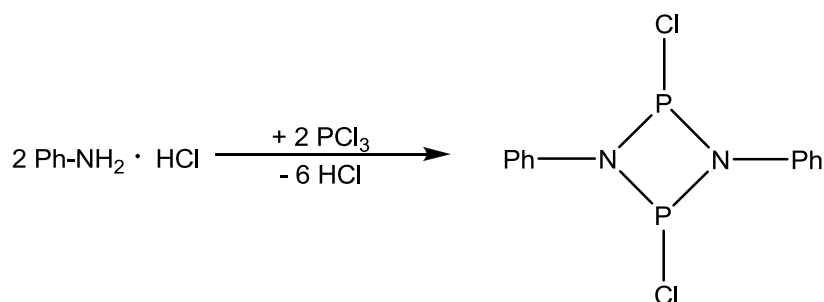
Ziel dieser Arbeit ist es nun, durch einen weiteren geeigneten organischen Substituenten, der Hypersilylgruppe ( $\text{Hyp} = \text{Tris}(\text{trimethylsilyl})\text{silyl}$ ), die Gruppe der bisher bekannten 1,3-Diphospha-2,4-diazan-1,3-diyle zu erweitern und die Reaktivität des  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  zu untersuchen. Der Fokus liegt dabei zunächst auf der Isolierung des bereits 2008 intermediär beobachteten  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$ .<sup>[5]</sup> Der Hypersilylrest erhöht im Vergleich zum Terphenylrest den Elektronentransfer auf den  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Vierring und ermöglicht durch den kleineren Kegelwinkel<sup>[9]</sup> einen besseren Zugang zu den Radikalzentren, was die Reaktivität steigern soll. Durch die Umsetzung mit kleinen Molekülen sowie die Addition von Doppel- und Dreifachbindungssystemen soll die Reaktivität untersucht werden, wobei im Vordergrund der Vergleich zwischen dem bereits sehr gut untersuchten  $[\text{P}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})]_2$ <sup>[5]</sup> und dem  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  steht. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Synthese neuer 1,3,5-Triaza-2,4-diphosphapentadiene, welche durch die Umsetzung von  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  mit verschiedenen organisch-substituierten Aziden gewonnen werden sollen. Weiterhin soll untersucht werden, ob es möglich ist, durch die Reaktion von  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  mit organisch-substituierten Isonitrilen die Gruppe der bereits beschriebenen *Cyclo*-pentan-1,3-diyle zu erweitern.<sup>[10]</sup>

Mit verschiedenen analytischen Methoden wie zum Beispiel der Elementaranalyse, Schmelzpunktbestimmung, Einkristalldiffraktometrie, NMR-, Raman- und IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie soll die vollständige Charakterisierung aller neuen Verbindungen gewährleistet werden. Um die experimentellen Daten zu unterstützen, werden dabei theoretische Methoden zur quantenchemischen Berechnung verschiedener Moleküle (NBO-, NRT-, NMR- und Frequenzanalysen) zur Hilfe genommen. Der Biradikalcharakter ausgesuchter Verbindungen soll mit Hilfe von CASSCF-Rechnungen berechnet werden, um die Reaktivitäten besser zu beurteilen.

## 2. Einleitung

### 2.1 Bisheriger Kenntnisstand zu *Cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-Diazanen

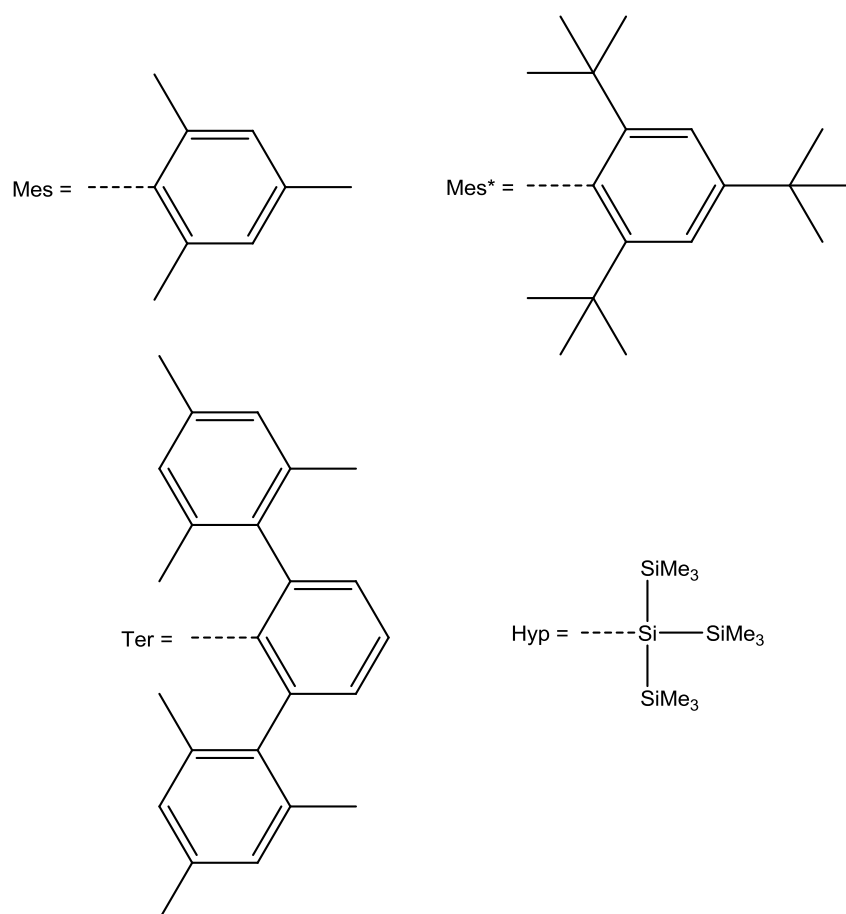
*Cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazane waren schon seit über einhundert Jahren in der Chemie bekannt und weckten bis zum heutigen Zeitpunkt ein großes Interesse in der Synthesechemie.<sup>[11,12]</sup> Dabei verbarg sich hinter dieser Verbindungsklasse ein alternierendes viergliedriges Ringsystem des Typs  $[XP(\mu-NR)]_2$ , welches Phosphor in der formalen Oxidationsstufe +III enthält, die verknüpft sind an den jeweiligen Stickstoffatomen (X = Halogen, R = organisch sterisch anspruchsvoller Substituent). 1894 gelang Michaelis und Schroeter erstmals die Synthese eines stabilen *Cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazans durch die Umsetzung von Anilinhydrochlorid mit einem Überschuss an Phosphortrichlorid (Abbildung 1).<sup>[11]</sup>



**Abbildung 1.** Synthese des ersten stabilen *Cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazans.<sup>[11]</sup>

Damals gingen Michaelis und Schroeter davon aus, dass es bei der Reaktion zur Bildung des Monomers,  $\text{Ph-N=P-Cl}$ , kommen müsste. Anhand der gemessenen Molekularmasse des Reaktionsproduktes, welche der doppelten Menge des gewünschten Monomers entsprach, beschrieben sie die für sie unwahrscheinliche Bildung des Dimers. Seit geraumer Zeit war jedoch bekannt, dass es bei der Synthese von binären PN-Verbindungen zur Bildung des thermodynamisch stabileren Dimers kam, wie bereits durch andere Arbeiten und zusätzlich 2009 von Rene Kuzora bei der Umsetzung von  $\text{HypNHPCl}_2$  mit einer Base beobachtet und bestätigt wurde.<sup>[13,14]</sup> Aufgrund der thermodynamisch begünstigten Dimerbildung dieser Verbindungsklasse, mussten die Monomere mit Hilfe von sterisch anspruchsvollen Substituenten kinetisch stabilisiert werden. Zu diesen Substituenten gehörten neben der Mesitylgruppe ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$ ) und der Supermesitylgruppe ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}$

Tris(*tert*-Butyl)phenyl) auch die Terphenylgruppe (Ter = 2,6-Dimesityl-phenyl) und die Hypersilylgruppe (Hyp = Tris(trimethylsilyl)silyl, Abbildung 2).<sup>[13,14]</sup>



**Abbildung 2.** Sterisch anspruchsvolle Reste zur kinetischen Stabilisierung.

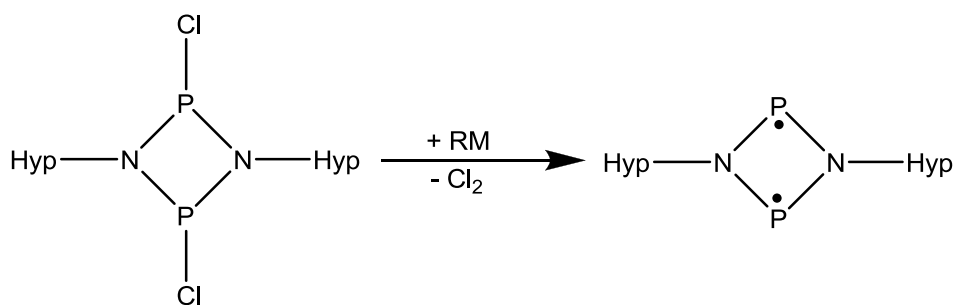
Mit der oben bereits genannten Supermesitylgruppe Mes\* als Substituent gelang es 1988 Niecke *et al.*, das Monomer Mes\*NPCl zu isolieren.<sup>[15]</sup> Aufgrund der verschiedenen sterischen und elektronischen Eigenschaften dieser Reste (Tabelle 1)<sup>[16]</sup> war es von großem Interesse, diese unterschiedlich stabilisierten *Cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazane anhand ihrer Reaktivität und Stabilität miteinander zu vergleichen.

**Tabelle1.** Ausgewählte Kegelwinkel und Werte für den Elektronentransfer in den P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring ([CIP( $\mu$ -NR)]<sub>2</sub>) verschiedener organischer Substituenten (R) im Vergleich.<sup>[16]</sup>

Substituent (R)	Mesityl	Supermesityl	Hypersilyl	Terphenyl
Kegelwinkel $\Theta_{\max}$ [°]	199	251	216	232
Elektronentransfer in das [CIP( $\mu$ -NR)] <sub>2</sub> [e]	-0.020	-0.026	-0.411	+0.011

Je größer der Kegelwinkel  $\theta_{\max}$  eines Substituenten (R) war, umso besser konnte das *Cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diaza-1,3-diyl kinetisch stabilisiert werden. Demnach waren der Terphenylrest und der Supermesitylrest mit Werten über  $230^\circ$  sehr gut als sterisch anspruchsvolle Substituenten geeignet. Jedoch war der Elektronentransfer in das  $P_2N_2$ -Ringsystem des Biradikaloids ausgehend von der Terphenylgruppe mit einem Wert von 0.011 e sehr gering. Bei den  $P_2N_2$ -Biradikaloiden war der Wert für den Elektronentransfer in den Ring ein entscheidender Faktor bei der Beurteilung der Reaktivität dieser Verbindungen. Daher war es wichtig, einen organischen Rest zur kinetischen Stabilisierung einzusetzen, welcher den sterischen Ansprüchen zur Stabilisierung gerade noch genügte und gleichzeitig einen hohen Elektronentransfer in das Ringsystem gewährleistete. Daher rückte der Hypersilylrest in den Fokus dieser Arbeit. Mit einem Wert von  $-0.411$  e erhöhte die Hypersilylgruppe den Wert der Elektronendichte im Ring enorm und stabilisierte mit einem Kegelwinkel von  $216^\circ$  das  $P_2N_2$ -Biradikaloid ausreichend.

Die Chemie der *Cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazane wurde umfangreich untersucht<sup>[12]</sup>, jedoch gab es erst zwei Verbindungen mit einem Silylrest am Stickstoff.<sup>[13,17]</sup> Auf der Grundlage der Arbeiten von Rene Kuzora<sup>[13,18]</sup> ging es in der hier vorliegenden Arbeit um die Reduktion des hypersilyl stabilisierten  $P_2N_2$ -Vierrings und die anschließende Untersuchung der Reaktivität des dabei entstehenden Biradikaloids  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  (Abbildung 3).



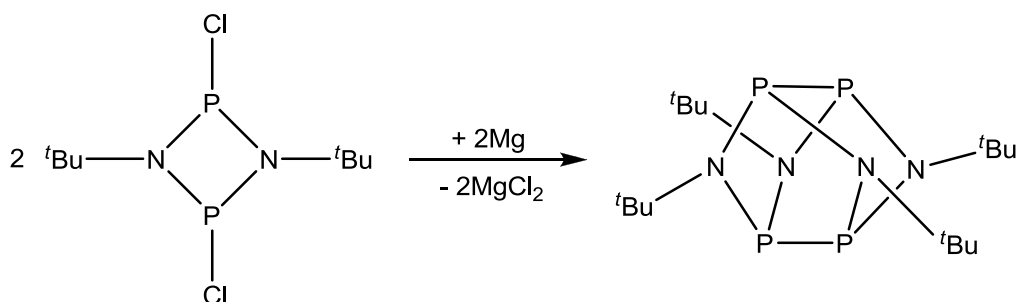
**Abbildung 3.** Allgemeine Reaktionsgleichung zur Reduktion des  $[ClP(\mu\text{-NHyp})]_2$  unter Bildung des Biradikaloids  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  (RM = Reduktionsmittel).

Auf der Grundlage der Arbeiten von Rene Kuzora konnte das Edukt  $[ClP(\mu\text{-NHyp})]_2$  für die anschließende Biradikaloid-Synthese mühelos hergestellt werden.<sup>[13,18]</sup>



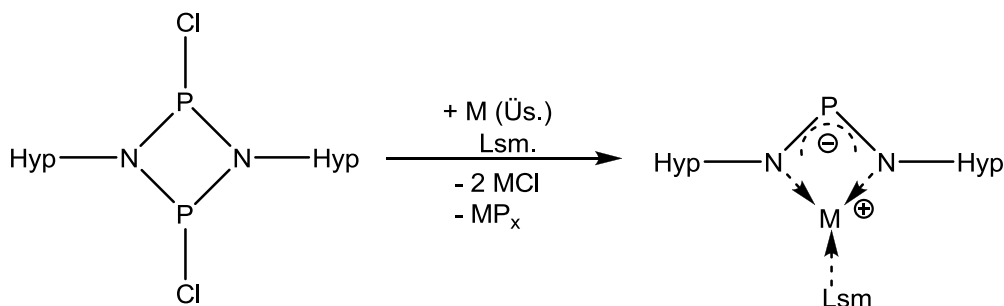
## 2.2 Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$ mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln

Eine gängige Methode zur Reduktion von P–Cl-Bindungen in der präparativen Chemie ist der Einsatz geeigneter Reduktionsmittel wie beispielsweise Lithiumaluminiumhydrid, Erdalkali- und Alkalimetalle und Kaliumgraphit.<sup>[19]</sup> 1984 beobachtete die Gruppe um Paine bei der Reduktion des  $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})]_2$  mit Magnesium in THF die Bildung einer thermodynamisch stabilen Käfigverbindung ( $\alpha$ -Isomer, Abbildung 4).<sup>[20]</sup>



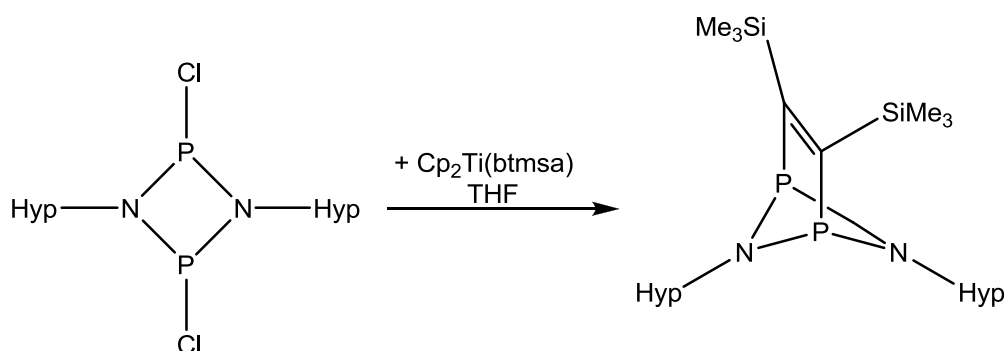
**Abbildung 4.** Synthese des  $\alpha$ -Isomers der Verbindung  $\text{P}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$  nach Paine *et al.*<sup>[20]</sup>

Seit 2011 beschäftigte sich der Arbeitskreis von Prof. Axel Schulz mit der Reduktion dieser Verbindungsklasse ( $[\text{ClP}(\mu\text{-NR})]_2$ , R = sterisch anspruchsvoller Substituent).<sup>[5]</sup> Die Reduktion des Moleküls  $[\text{ClP}(\mu\text{-NR})]_2$  hing sehr stark von der Wahl des Reduktionsmittels, der Reaktionszeit und dem Lösungsmittel ab. Erste Versuche von Rene Kuzora zur Reduktion des  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  mit Magnesium in polaren Lösungsmitteln wie Ether oder Diglyme führten zu dem vom Lösungsmittel stabilisierten Magnesiumsalz des Allylanions  $[\text{HypNPNHyp}]^-$ . Die Reduktionen mit Lithium, Natrium und Kalium in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{Et}_2\text{O}$  oder THF führten ebenfalls nur zu den jeweiligen Metallsalzen des  $[\text{HypNPNHyp}]^-$ -Anions (Abbildung 5).<sup>[21]</sup>



**Abbildung 5.** Allgemeine Formel der Reduktion von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  mit verschiedenen Metallen ( $\text{M} = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}$ ) unter Bildung der Phosphor-Allyl-Verbindung in polaren Lösungsmitteln.

Bei der Reduktion von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  mit  $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$  kam es intermediär zur Bildung des Phosphorbiradikaloids  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$ . Dieses Produkt wurde damals nicht isoliert, da angenommen wurde, dass es kinetisch instabil sei und wurde daher nur intermediär im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 322 ppm beobachtet. Bei der Umsetzung mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  kam es sofort zur Bildung des mit Bis(trimethylsilyl)acetylen überbrückten Vierrings (Abbildung 6).<sup>[5]</sup>



**Abbildung 6.** Reduktion des  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  unter Bildung der mit Bis(trimethylsilyl)acetylen überbrückten Spezies.<sup>[5]</sup>

Das gewünschte  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  konnte noch nicht in Reinform isoliert werden. Daher konzentrierte sich die Arbeitsgruppe von Prof. Axel Schulz vorerst auf die Reduktion des terphenylstabilisierten Analogons  $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^t\text{er})]_2$ , welche zu einem isolierbaren Biradikaloid führte, mit dem eine umfangreiche Folgechemie durchgeführt wurde.<sup>[5,21,22]</sup>

## 2.3 Biradikaloide

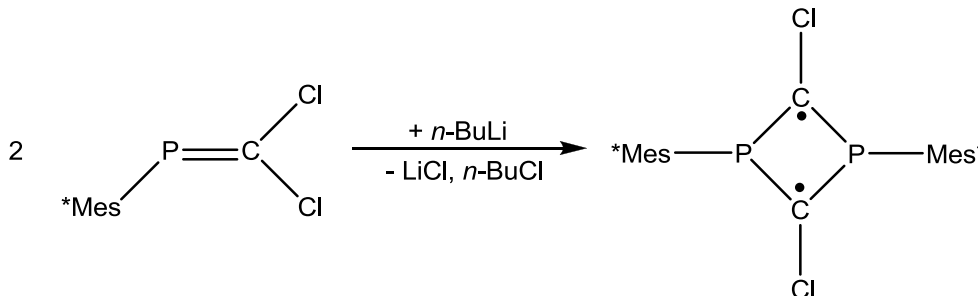
Moleküle, die ein ungepaartes Elektron enthalten, werden Monoradikale genannt. Biradikale hingegen sind Moleküle, die zwei ungepaarte Elektronen in zwei nahezu entarteten nicht-bindenden Molekülorbitalen besitzen. Diese Moleküle besitzen somit zwei Radikalzentren, die nahezu unabhängig voneinander agieren.<sup>[1–3,23]</sup> Biradikale waren schon seit 1915 aus den Arbeiten von Schlenk und Brauns als reaktive Intermediate bekannt.<sup>[24]</sup>

Bei der Bezeichnung Biradikaloid, welche hauptsächlich in dieser Arbeit verwendet wurde, handelte es sich um offenschalige Singulett-Biradikaloide. Singulett-Biradikale werden daher treffender als Biradikaloide bezeichnet.<sup>[1]</sup> Es ist anzumerken, dass es sich bei den beiden möglichen Grundzuständen des Biradikaloids um einen fließenden Übergang handelt und wir hier von Grenzfällen sprechen.<sup>[22]</sup> Die Interaktion der beiden Radikalzentren in den Singulett-Biradikaloiden konnte nicht als „klassische Bindung“ angesehen werden. Dagegen sprach

erstens der lange Abstand zwischen beiden Radikalzentren und zweitens der Winkel zu den anderen Bindungen. Die hohe Reaktivität der Biradikaloide kam durch die beiden Radikalzentren zusatnde. Im ESR-Spektrum war für das Biradikaloid **1**  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  kein Signal zu erkennen, aber ein deutlichen Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum.

Biradikaloide haben in den letzten beiden Dekaden immer mehr an Interesse in der präparativen Chemie gewonnen, da sie bei Bindungsbildungsprozessen sowie auch bei der Bindungsspaltung eine zentrale Rolle spielten. Aufgrund ihrer sehr beschränkten Lebensdauer unter Standard-Laborbedingungen, wurden diese Biradikaloide unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit gelagert, um eine Oxidation oder Hydrolyse zu vermeiden.<sup>[1]</sup> Die Einführung sterisch sehr anspruchsvoller Gruppen als Substituenten dieser Biradikaloide stabilisierte diese kinetisch und es kam zu keiner Dimerbildung, worauf später näher eingegangen wird.

Pionierarbeit auf diesem Themengebiet der Synthese von Biradikalen wurde 1995 von Niecke *et al.* geleistet, welche das erste stabile Singulett-Biradikaloid (Cyclo-butan-2,4-diyl) synthetisierten, ausgehend von zwei Äquivalenten  $[\text{Cl}_2\text{CPMes}^*]$  unter Zugabe von einem Äquivalent  $n\text{-BuLi}$  (Abbildung 7).<sup>[4,25–28]</sup>



**Abbildung 7.** Synthese des biradikaloiden 1,3-Diphospha-cyclo-butan-2,4-diyls nach Niecke *et al.*<sup>[4]</sup>

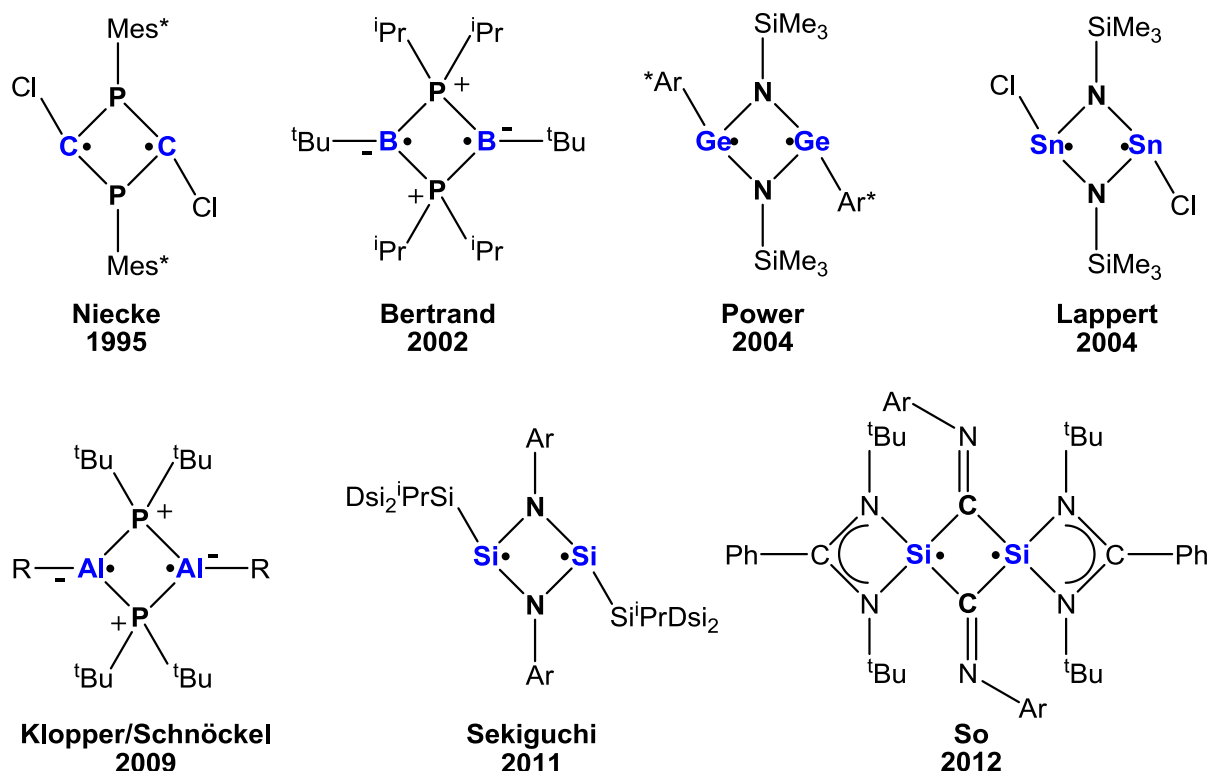
Bei dem hier dargestellten Biradikaloid betrug der P–P-Abstand innerhalb des Moleküls 2.521(2) Å aufgrund der geringen Ringgröße, jedoch war dieser Abstand um einen Wert von 0.3 Å größer als die Summe der Kovalenzradien für eine P–P-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P-P}) = 2.22 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> In vielen weiteren Veröffentlichungen präsentierte die Gruppe um Niecke die Reaktivität dieses Biradikaloids in Bezug auf Ringöffnungsreaktionen, die Reduktion zu cyclischen Anionen und Kationen, die Oxidation, die photoinduzierte Dimerisierung und die Aktivierung kleiner Moleküle.<sup>[4,26–28,30,31]</sup> Bei dieser Gruppe der Biradikaloide handelte es sich um die am ausführlichsten untersuchten Vertreter ihrer Substanzklasse. Das 1969 von Patton *et al.* synthetisierte Dischwefeldinitrid  $\text{S}_2\text{N}_2$  besaß nur einen sehr geringen Biradikalcharakter.<sup>[32,33]</sup>

Yoshifuji und Ito beschrieben eine alternative Syntheseroute für  $P_2C_2$ -Biradikaloide durch die Umsetzung von Phosphaalkinen mit Lithiumorganylen, was zur Variation des organischen Rests am Biradikaloid führte.<sup>[34–39]</sup> Die  $P_2C_2$ -Biradikaloide dieser japanischen Arbeitsgruppen wiesen eine hohe thermodynamische Stabilität in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit auf, was eine gute praktische Anwendung als organische Feldtransistoren erlangte.

Später, im Jahr 2002, beschrieb die Gruppe um Bertrand eine Synthese zur Bildung eines bisher unbekannten heteroatom-substituierten Cyclo-butan-1,3-diyl (Abbildung 10) und widmete sich der Untersuchung zur Reaktivität dieser Verbindung, wobei sie das Augenmerk auf die Aktivierung von kleinen Molekülen mittels des Biradikaloids legte.<sup>[40–45]</sup> Die Gruppe um Schnöckel *et al.* führte 2009 Aluminium als weiteres Heteroatom in die Gruppe der Biradikaloide ein (Abbildung 8).<sup>[46]</sup>

Die Substanzklasse der Biradikaloide besitzt mittlerweile noch viele weitere Elementkombinationen. Erste Biradikaloide vom Typ  $[RE(\mu-NR')]_2$  ( $E = Sn, Ge$ ), die schwere Elemente der Gruppe 14 enthielten, wurden von Power *et al.* und Lappert *et al.* synthetisiert (Abbildung 8).<sup>[47,48]</sup> Das  $[DsiPrSi(\mu-NAr)]_2$  ( $Dsi = CH(SiMe_3)_2$ ) und die amidinatstabilisierte Si–C-Spezies wurden von den Gruppen um Sekiguchi und So beschrieben (Abbildung 8).<sup>[49,50]</sup> Bei diesen Biradikaloiden wurde jedoch die Untersuchung der Reaktivität dieser Produkte bezüglich der Aktivierung kleiner Moleküle nicht weiter betrachtet.

Das erste Singulett-Biradikaloid mit drei verschiedenen Heteroatomen, ein asymmetrisches Oxo-Imido-überbrücktes Germanium zentriertes Molekül, wurde 2009 von Power *et al.* hergestellt.<sup>[51]</sup>



**Abbildung 8.** Ausgewählte bis jetzt bekannte Beispiele für viergliedrige Biradikaloide.

2004 gelang Bertrand *et al.* die Synthese eines offenschaligen Tetraradikaloids.<sup>[40]</sup> Ho und Yoshifuji, die über  $P_2C_2$ -Biradikaloide berichteten, konnten durch den Einsatz von Di- und Tri-Halogenarylen weitere Tetra- und Hexaradikaloide herstellen.<sup>[39]</sup>

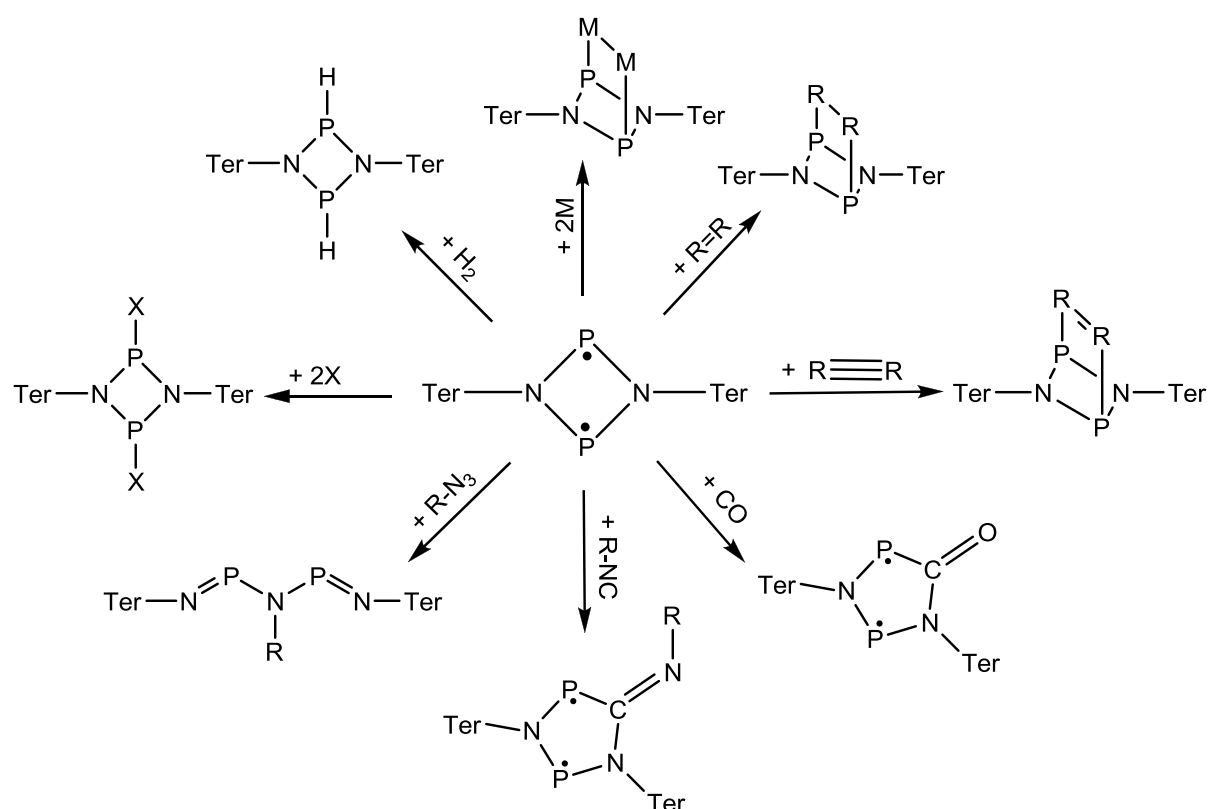
2011 gelang unserer Arbeitsgruppe mit der Synthese und Isolierung der beiden ersten Gruppe-15-Biradikaloide ein weiterer Durchbruch in der Chemie der Biradikaloide,  $[E(\mu-NR)]_2$  ( $E = P, As, R = Ter$ ) (Abbildung 9).



**Abbildung 9.** Abbildung der ersten beiden Gruppe-15-Biradikaloide des Arbeitskreis Schulz.<sup>[5,8]</sup>

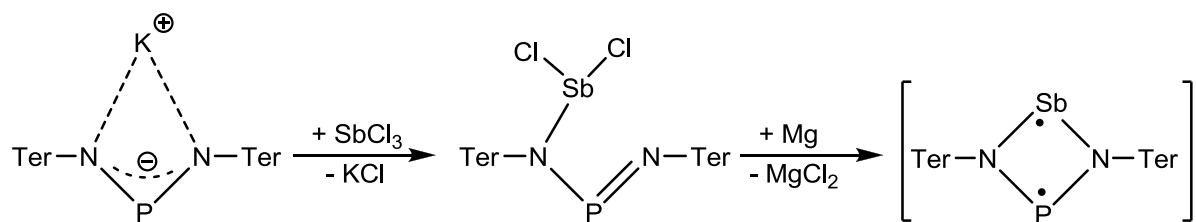
Durch Reduktion des  $[ClE(\mu-NTer)]_2$  ( $E = P, As$ ) mit Magnesium, konnten die jeweiligen Singulett-Biradikaloide isoliert werden (Abbildung 9).<sup>[5,8,14,52,53]</sup> Dies gelang in sehr guten Ausbeuten, sodass eine weitere Untersuchung der Reaktivität dieser Biradikaloide möglich wurde. Unsere Arbeitsgruppe fokussierte sich anfangs auf die Untersuchungen der Reaktivität dieser Biradikaloide hinsichtlich der Aktivierung kleiner Moleküle und Synthese neuer überbrückter Käfigverbindungen.<sup>[54,55]</sup> 2014 gelang Alexander Hinz die Synthese und Isolierung eines gemischten As–P-zentrierten Biradikaloids,  $[AsP(\mu-NTer)]_2$ .<sup>[7]</sup> Wie bereits kurz beschrieben, boten diese neuen Biradikaloide eine vielfältige Folgechemie

(Abbildung 10). Durch die Umsetzung von **1Ter** mit Alkinen kam man zu [2.1.1]-bicyklischen Molekülen und durch die anschließende Umwandlung zu [3.1.0]-Bicyklen, den sogenannten Azadiphosphiridine und Azadiarsiridine.<sup>[56]</sup> Es konnten durch die Reaktion mit CO stabile *Cyclo*-pentan-1,3-diyle synthetisiert werden. Dabei wurde die Hausanbildung, unter dem Einfluss von UV-Licht beobachtet.<sup>[57]</sup> Mit Hilfe verschieden substituierter organischer Isonitrile konnte die Substanzklasse der *Cyclo*-pentan-1,3-diyle noch erweitert und ein neues Tetraradikaloid synthetisiert werden.<sup>[10]</sup> Die folgende Abbildung 10 fasst die beschriebenen Reaktionen des  $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$  nochmal zusammen.



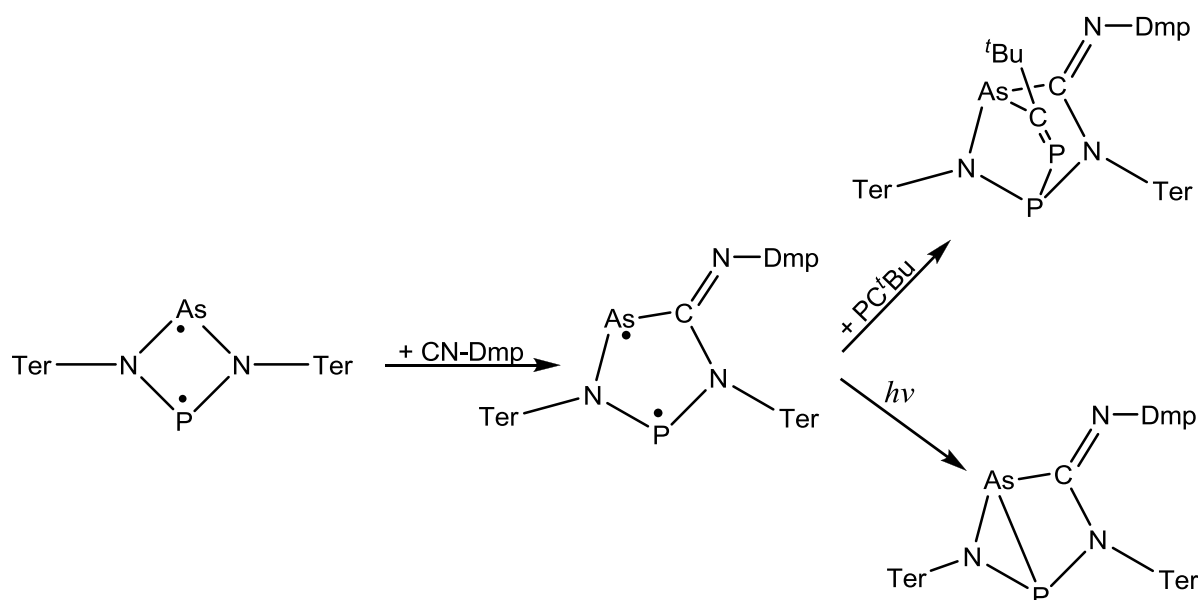
**Abbildung 10.** Folgereaktionen durch Umsetzung des Biradikaloids  $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$  mit verschiedenen Edukten zur Untersuchung der Reaktivität (M = Schwefel, Selen, Tellur; X = Halogen).<sup>[10,22,54,57–59]</sup>

Durch die Umsetzung des Allylsystems  $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2K$  mit Antimon(III)-Chlorid konnte ein weiteres gemischtes Biradikaloid synthetisiert werden und hinsichtlich der Reaktivität untersucht werden (Abbildung 11).<sup>[22,60]</sup>



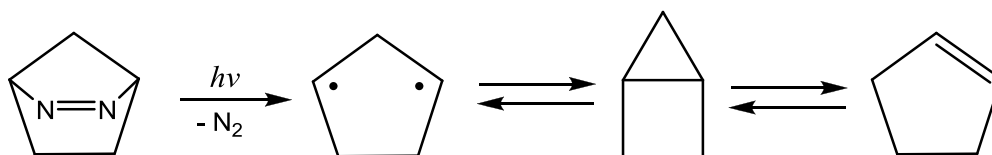
**Abbildung 11.** Umsetzung des Allylsystems  $[\text{P}(\mu\text{-N-Ter})_2]\text{K}$  mit Antimon(III)-Chlorid.<sup>[60]</sup>

Es gelang weiterhin verschiedene Gruppe-15-heterotom-substituierte *Cyclo*-pentan-1,3-diyle durch die Umsetzung des gemischten Biradikaloids  $[\text{AsP}(\mu\text{-N-Ter})]_2$  mit Dimethylphenylisonitril zu generieren. Diese neuen *Cyclo*-pentan-1,3-diyle zeigten interessante Folgereaktionen (Abbildung 12).<sup>[61]</sup>



**Abbildung 12.** Umsetzung des gemischten Biradikaloids  $[\text{AsP}(\mu\text{-N-Ter})]_2$  mit Dimethylphenylisonitril und Folgereaktionen.<sup>[61]</sup>

Durch die photolytische Denitrogenierung des bicyklischen Azoalkans waren *Cyclo*-pentan-1,3-diyle und deren Derivate bereits seit 1975 bekannt (Abbildung 13).<sup>[62]</sup>



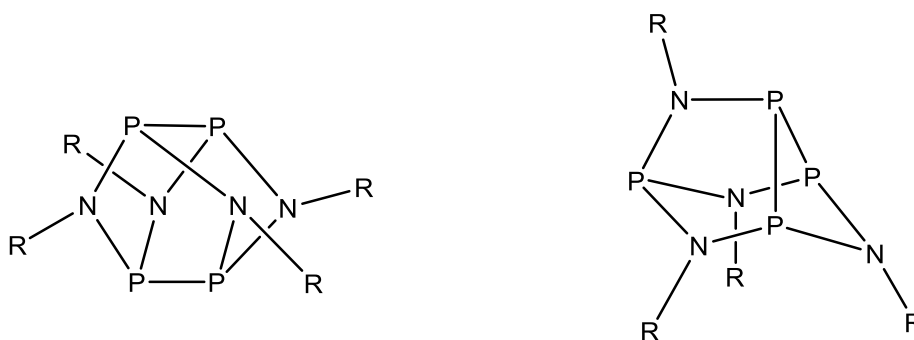
**Abbildung 13.** Photolytische Denitrogenierung des bicyklischen Azoalkans.<sup>[62]</sup>

Weitere Arbeiten zu diesem Thema wurden von Adam *et al.* veröffentlicht, denen die Beobachtung des Singulett- und des Triplett-*cyclo*-pentan-1,3-diyls gelang.<sup>[2,63–68]</sup> Theoretische und spektroskopische Untersuchungen von Abe *et al.* zeigten dabei, welchen

Einfluss unterschiedliche Substitutionsmuster und verschiedene Heteroatome auf die Eigenschaften der jeweiligen *Cyclo*-pentan-1,3-diyle hatten<sup>[69,70]</sup> wobei diese *Cyclo*-pentan-1,3-diyle nur als kurzlebige Spezies beobachtet wurden. Der Existenzbeweis wurde damals erst durch Abfangprodukte erbracht<sup>[63,66,71,72]</sup> und durch die Charakterisierung der im Gleichgewicht entstehenden Hausane, der [2.1.0]-Bicyklopentane<sup>[64,65,73–80]</sup>.

## 2.4 Kinetische Stabilisierung der $P_2N_2$ -Biradikaloide

Wie bereits in Abschnitt 2.1 und 2.2 beschrieben, mussten binäre P–N-Verbindungen mit Hilfe von sterisch anspruchsvollen Substituenten kinetisch stabilisiert werden, da sonst eine Dimerisierung erfolgte. Diese Dimerisierung wurde auch bei *Cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan-1,3-diylen beobachtet. Wies der sterisch anspruchsvolle Substituent zur kinetischen Stabilisierung einen zu kleinen Kegelwinkel auf, konnte es zu einer Dimerisierung kommen, und es bildeten sich sogenannte Käfigverbindungen des Typs  $P_4(NR)_4$  (R = sterisch anspruchsvoller Substituent).<sup>[20]</sup> Es gab es bei diesen Käfigverbindungen zwei bekannte Isomere (Abbildung 14), das  $\alpha$ -Isomer (links) und das  $\beta$ -Isomer (rechts).



**Abbildung 14.** Strukturmodelle des  $\alpha$ - (links) und  $\beta$ -Isomers (rechts) vom Typ  $P_4(NR)_4$  (R = sterisch anspruchsvoller Substituent).

Mehrere praktische Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen zur Stabilität dieser Käfigverbindungen zeigten, dass es in Abhängigkeit der Größe des Kegelwinkels  $\theta_{\max}$  des organischen Substituenten zu einer bevorzugten Bildung des jeweiligen Isomers kommt. Je kleiner der Kegelwinkel, umso bevorzugter ist die Bildung des kinetisch stabileren  $\alpha$ -Isomers und je größer der Kegelwinkel ist, desto begünstigter ist die Bildung des thermodynamisch stabileren  $\beta$ -Isomers.<sup>[20]</sup>

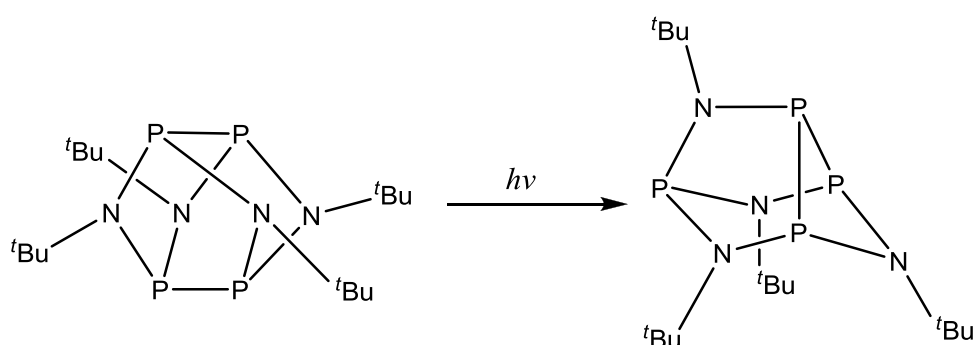


**Tabelle 2.** Dimerisierung des  $[P(\mu\text{-NR})]_2$  in Abhängigkeit des Kegelwinkels  $\Theta_{\text{max}}$  des Rests R.

R =	<sup>t</sup> Bu	Dmp	Hyp	Ter
$\Theta_{\text{max}}^{[a]} [^\circ]$	162	199	216	232
$[P(\mu\text{-NR})]_2$	Intermediat	Intermediat	Intermediat	stabil
$\alpha$ -Isomer	isoliert	n.b.	n.b.	n.b.
$\beta$ -Isomer	isoliert	isoliert	isoliert	n.b.

<sup>[a]</sup> berechnete Kegelwinkel für  $\sum r_{\text{kov}}(\text{C-N}) = 1.45 \text{ \AA}$  und  $\sum r_{\text{kov}}(\text{Si-N}) = 1.80 \text{ \AA}$ .<sup>[9]</sup> n.b. = nicht beobachtet.

Die Gruppe um Wright *et al.* fand dabei heraus, dass es bei dem <sup>t</sup>Bu-stabilisierten  $\alpha$ -Isomer bei der Zufuhr von Licht zur Umwandlung in das  $\beta$ -Isomer kam (Abbildung 15).<sup>[81]</sup>



**Abbildung 15.** Photochemische Umwandlung des  $\alpha$ -Isomers,  $P_4(\text{N}^t\text{Bu})_4$  (links), in das zugehörige  $\beta$ -Isomer (rechts).

Bei einem sterisch so anspruchsvollen Rest wie der Terphenylgruppe konnte keine Dimerisierung des *Cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diaza-1,3-diyls beobachtet werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

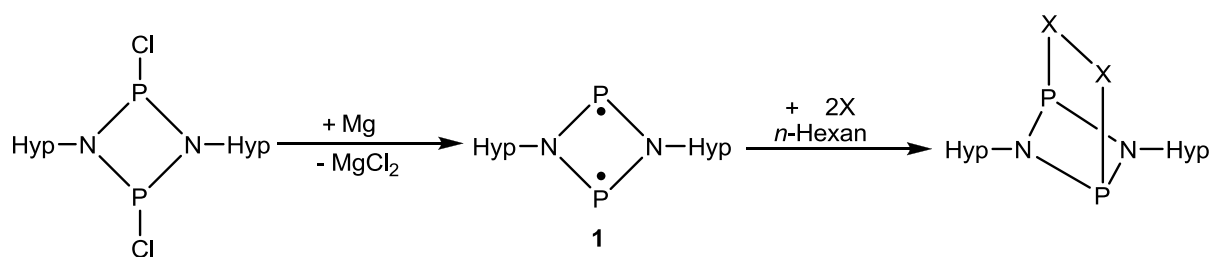
#### 3.1 Synthese eines hypersilylstabilisierten Phosphorbiradikaloids

Wie schon bereits erwähnt, konnte 2011 das hypersilylstabilisierte Phosphorbiradikaloid  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  intermediär in der Reaktionslösung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden.<sup>[5]</sup> Aufgrund der Variation des Reduktionsmittels und des Lösungsmittels gelang es damals, zwei unterschiedliche Produkte herzustellen. Das Diethyletherat des Diazaphosphaallyl-lithiumkomplexes der Verbindung  $[\text{HypNPNHyp}]\text{Li}$  ebenso wie der mit Bis(trimethylsilyl)acetylen überbrückte Vierring  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2(\text{btmsa})$  wurden damals erfolgreich isoliert und vollständig charakterisiert (Abschnitt 2.2, Abbildung 5 und 6).<sup>[5]</sup> Auf der Grundlage dieser Untersuchungen wurden nun verschiedene Reduktionsmittel und Lösungsmittel erneut getestet um das hypersilylstabilisierte Phosphorbiradikaloid zu isolieren.

##### 3.1.1 Reduktion des $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$ mit Magnesium

Da das Terphenyl-Biradikaloid  $[P(\mu\text{-N}^t\text{er})]_2$  in sehr guter Ausbeute isoliert werden konnte<sup>[5]</sup> wurde versucht,  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  durch die gleiche Umsetzung, mit Magnesium in *n*-Hexan zu reduzieren. *n*-Hexan schien am geeignetsten zu sein, wegen der guten Löslichkeit des Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazans bei Raumtemperatur. Eine mögliche Nebenreaktion dieser Spezies war die Abspaltung von  $\text{Hyp-Cl}$ , welche in polaren Lösungsmitteln begünstigt ablief. Jedoch zeigten schon frühere Untersuchungen, dass das  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  in *n*-Hexan über einen langen Zeitraum hinweg stabil war und es zu keiner Abspaltung kam.<sup>[13]</sup>

Zu Beginn der Reaktion wurde eine Reaktionszeit von wenigen Minuten gewählt. Die Reaktionslösung enthielt als Produkt ausschließlich das Edukt, das Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan. Selbst die Verlängerung der Reaktionszeit auf zwei bis drei Tage führte nicht zum gewünschten Biradikaloid. Reduktionen mit Magnesium in polaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel Tetrahydrofuran oder Diethylether blieben ebenfalls erfolglos. Aufgrund der geringen kinetischen Stabilität des  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  wurden bei den darauffolgenden Reduktionen, neben dem Reduktionsmittel Magnesium, Hauptgruppenelementen wie Selen und Schwefel, welche am Phosphor überbrückend angreifen und den  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Vierring somit stabilisieren sollten, verwendet (Abbildung 16).

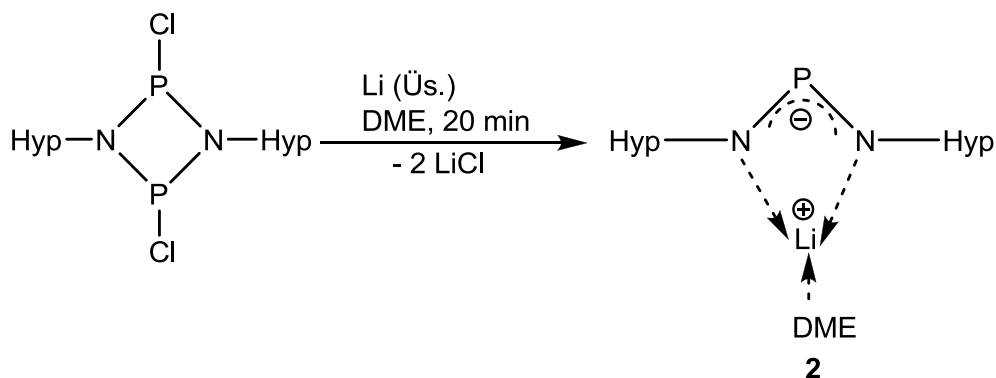


**Abbildung 16.** Allgemeine Reaktionsgleichung der Reduktion des Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazans mit Magnesium und anschließender Oxidation von **1** mit kleinen Molekülen die eine Einfachbindung besitzen (X = 1/8 S<sub>8</sub> oder 1/XSe<sub>x</sub>).

In-situ-Umsetzungen mit Schwefel und Magnesium in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan (Abbildung 16) führten nicht zum gewünschten Produkt. Problematisch dabei war die geringe Löslichkeit des Schwefels in unpolaren Lösungsmitteln, daher wurde immer mit einem großen Überschuss an Schwefel gearbeitet, um einen für die Reaktion nötigen Teil in Lösung zu bekommen. Selbst bei sehr hohen Reaktionszeiten von ein bis zwei Wochen konnte das überbrückte Produkt nicht isoliert werden. Es kam lediglich zu einer Verfärbung der Reaktionslösung von farblos zu orange. Die analytischen Daten des Rückstandes ließen eine Zersetzung des Eduktes [CIP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> mit einer anschließenden Polymerisierung vermuten, welches eine typische Reaktion von Chloraminophosphanen war.<sup>[25]</sup> Weiterhin ließ die Farbe des Rückstandes die Bildung von Polymeren vermuten. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigte verschiedene Signale im Bereich von 20 bis –100 ppm, was für Phosphor in der Oxidationsstufe +V sprach. Die analoge Umsetzung mit Selen blieb ebenfalls erfolglos (Abbildung 16). Daher wurde die Reaktion mit Tellur nicht weiter betrachtet.

### 3.1.2 Reduktion des [CIP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> mit Lithium

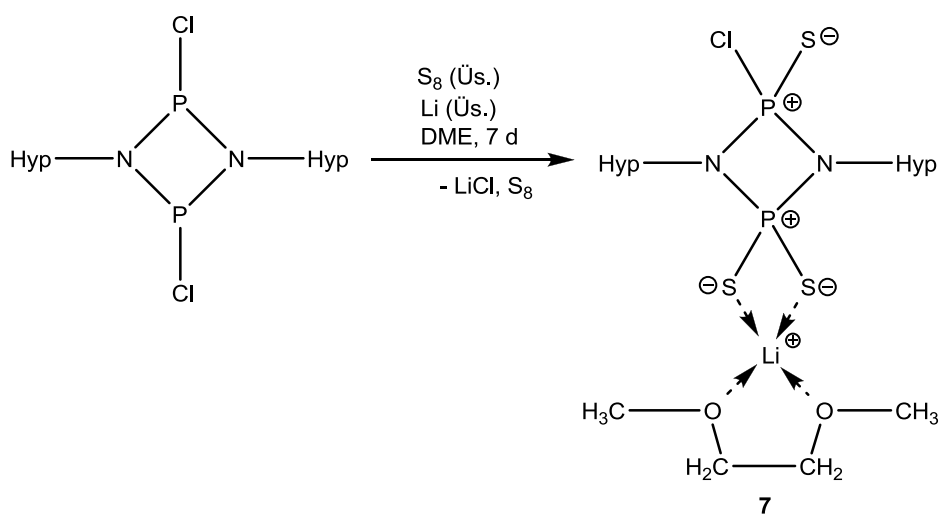
Anschließend wurde versucht, [CIP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> mit Hilfe von Lithium in polaren Lösungsmitteln zu reduzieren. Da THF und Et<sub>2</sub>O aus den Vorversuchen mit Magnesium ungeeignet erschienen, wurde die Reaktion mit Lithium in Ethylenglycoldimethylether durchgeführt. Das Edukt wurde in DME gelöst und ein Überschuss an metallischem Lithium dazugegeben (Abbildung 17). Die Reaktionslösung wurde über 20 Minuten stark gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels blieb ein sirupöser oranger Rückstand im Kolben.



**Abbildung 17.** Reduktion mit Lithium in DME unter der Bildung von **2**.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Rückstands zeigte ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 380.7 ppm. Im Vergleich mit den analytischen Daten des  $[\text{HypNPNHyp}]\text{Li}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (401.5 ppm) und weiteren Diaza-phosphallyl-lithium-verbindungen konnte davon auszugehen werden, dass es sich bei dem Produkt um das DME-Addukt des Allyllithium-Komplexes handelte.<sup>[21,82]</sup> Die freien Elektronenpaare am Sauerstoff des DME stabilisierten die Allylverbindung zusätzlich.

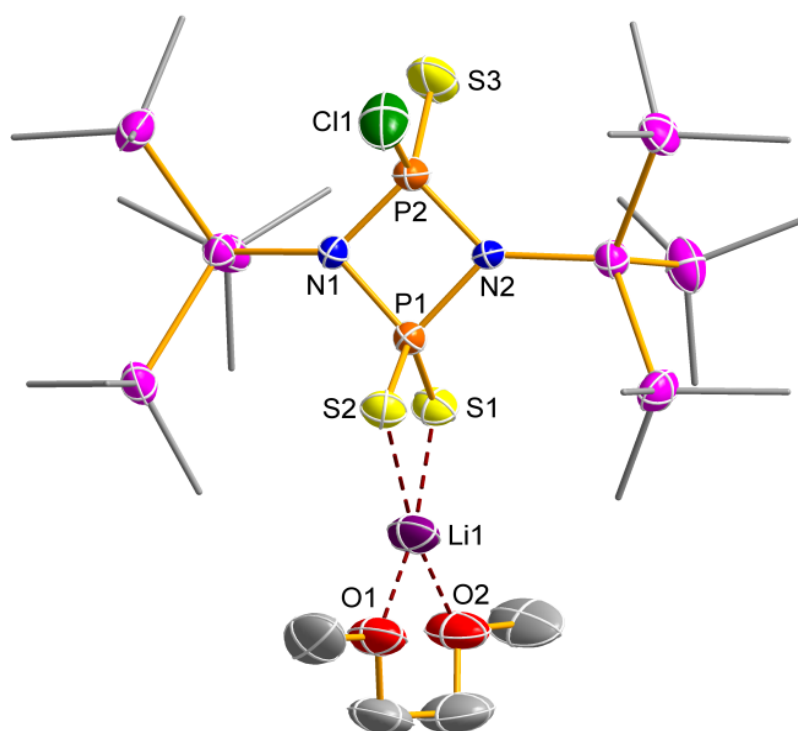
Anschließend wurden, wie im Abschnitt 3.1.1 beschrieben, verschiedene In-situ-Umsetzungen mit Schwefel und Selen durchgeführt. Auf die Durchführung der Reaktion in *n*-Hexan wurde verzichtet, da vorherige Versuche ohne das gewünschte Produkt blieben. Zuerst wurde das  $[\text{CIP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  mit einem großen Überschuss am Lithium und Schwefel in DME umgesetzt (Abbildung 18).



**Abbildung 18.** Oxidation des  $[\text{CIP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  mit Lithium und Schwefel in DME unter Bildung von **7**.

Nach sieben Tagen wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Zurück blieb ein farbloser Feststoff, welcher aus deuteriertem Benzol

rekristallisierte (Abbildung 19). Es kam zu einer einseitigen Reduktion des Eduktes und anschließend zu einer Reoxidation des Intermediates durch den Schwefel und einer Salzbildung. Der Phosphor wurde von formal von +III zu +V oxidiert. Die positive Ladung am Lithium stabilisierte das Anion. Die freien Elektronenpaare am Sauerstoff des Ethers besaßen eine koordinierende Wechselwirkung zum Lithium und stabilisierten das Produkt zusätzlich. Die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lagen mit Werten von 53.5 ppm und 84.0 ppm im Hochfeld in Bezug auf das Edukt mit 243 ppm, was weiterhin für eine Oxidation des Phosphors zu +V sprach. Die Triebkraft der Reaktion war die doppelte Salzbildung. Es war nicht davon auszugehen, dass sich intermediär das Biradikaloid gebildet hatte. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse bestätigte die Oxidation (Abbildung 19).

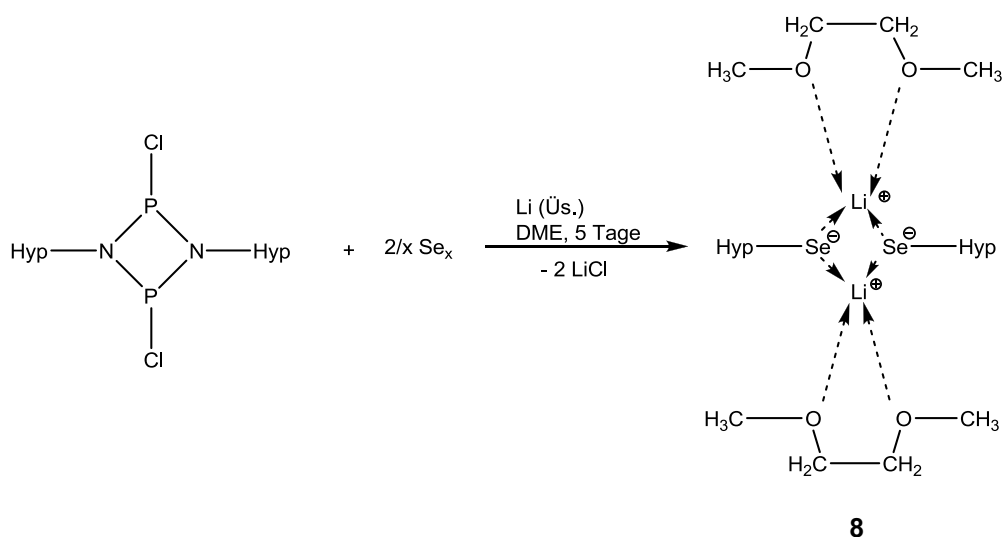


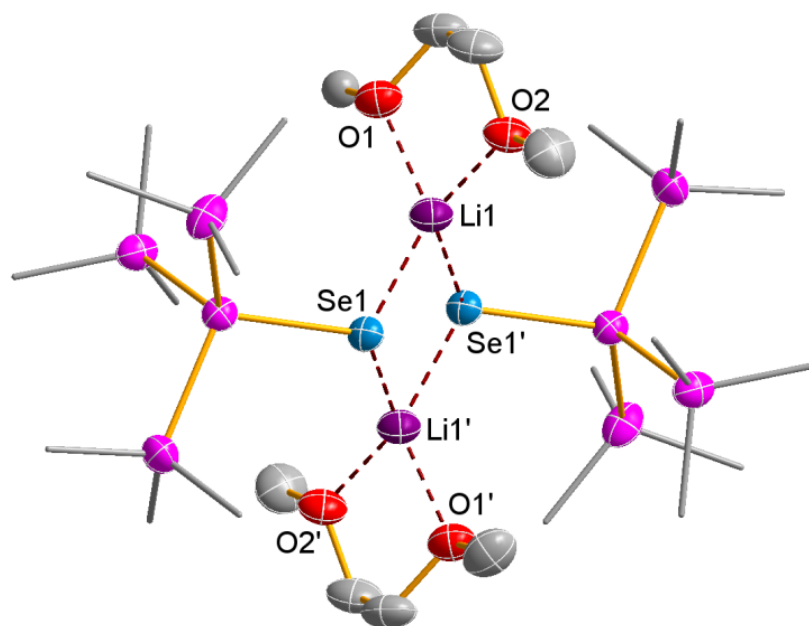
**Abbildung 19.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **7**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N2 1.712(4), P1–N1 1.715(4), P2–N1 1.656(4), P2–N2 1.654(4), P2–S3 1.916(3), P1–S1 1.954(3), P1–S2 1.963(2), P2–Cl1 2.017(2), S1–Li 2.491(9), S1–Li1 2.540(1), Li–O1 1.967(1), Li–O2 1.966(1) N2–P1–N1 84.70(18), N1–P1–P2–S3 90.0(2).

Das Produkt konnte jedoch nur mit einer Ausbeute von 7 % gewonnen werden, da es zur Bildung vieler verschiedener Nebenprodukte kam, welche im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum deutlich zu sehen waren. Wegen der Größe der Schwefelatome wurde der  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Vierring leicht zusammen geschoben und daher lagen die P–N-Abstände mit Werten von 1.712(4) Å (P1–N2) und 1.654(4) Å (P2–N2) deutlich unter einer Phosphorstickstoffeinfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P–N}) =$

1.82 Å)<sup>[29]</sup>, es handelte sich um polarisierte Einfachbindungen. Auffällig war dabei, dass die P2–N2-Bindung fast schon im Bereich einer P=N-Doppelbindung lag ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P}=\text{N}) = 1.62$  Å).<sup>[29]</sup> Wegen der Koordination zum Li<sup>+</sup>-Zentrum waren die P1–S1/2-Bindungen (P1–S1 1.954(3) Å, P1–S2 1.963(2) Å) im Vergleich zur P2–S3-Bindung (1.916(2) Å,  $\sum r_{\text{kov}}(\text{P}=\text{S}) = 1.96$  Å) etwas länger. Die Li–O-Abstände lagen mit  $\text{Ø}d(\text{Li}-\text{O}) = 1.966(5)$  Å minimal über einer Li–O-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{Li}-\text{O}) = 1.96$  Å), was für eine koordinierende Wechselwirkung zwischen den Atomen sprach.<sup>[29]</sup> Interessanterweise befand sich das Li<sup>+</sup>-Ion in einer ungewöhnlich tetragonal-planaren Koordinationsumgebung, was auf die Abstoßung des DME-Liganden zu den benachbarten Hypersilylgruppen zurückzuführen war. Das Produkt **7** konnte vollständig charakterisiert werden. Die Daten der Elementaranalyse von **7** stimmten gut mit den theoretischen Werten überein, es befanden sich allerdings noch minimale Spuren von elementarem Schwefel in der Probe.

Bei der Reaktion von  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  mit einem Überschuss an Lithium und Selen in DME wurde die Reaktionslösung fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 20). Zur Reaktionsverfolgung wurde nach 20 Minuten ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum angefertigt, welches Signale von verschiedenen Phosphorspezies enthielt und zusätzlich auch noch Spuren des Eduktes aufwies. Daher wurde eine längere Reaktionszeit als bei der ersten Umsetzung mit Schwefel gewählt. Nachdem sich die Farbe der Reaktionslösung auch nach fünf Tagen rühren nicht weiter veränderte, wurde das Lösungsmittel entfernt. Nach der Aufarbeitung des Rückstandes gelang es, farblose Kristalle aus einer gesättigten C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung zu erhalten. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Produktes war kein Signal zu erkennen. Es musste sich entweder um eine NMR-inaktive Spezies handeln oder um ein Produkt, dass keinen Phosphor mehr enthielt.





**Abbildung 20.** Oben: Umsetzung des Diphosphadiazans mit Selen und Lithium unter Bildung von **8**. Unten: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **8**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Se1–Li1 2.576(5), Se1–Li1i 2.627(5), Se1–Si1 2.267(2), Li1–O1 1.992(5), Li1–Li1i 3.267(9), Se1–Li1–O1 107.3(2), Si1–Se1–Li1 114.7(3), Se1–Li1–Se1'–Li1' 0.00.

Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse bestätigte die zweite Vermutung. Es kam bei dieser Reaktion zu einer Zersetzung des  $P_2N_2$ -Vierrings. Es bildete sich ein Lithiumselenid, welches durch die Hypersilylgruppen am Selen stabilisiert wurde und durch die freien Elektronenpaare am Sauerstoff des Ethers koordinierend am Lithium gebunden vorlag. In Bezug auf bereits bekannte strukturanaloge silylierte Lithiumtelluride, welche auch als Dimere vorkamen, lag dieses Lithiumselenid **8** im Festkörper auch als formales Dimer vor.<sup>[83,84]</sup> Das Dimer besteht aus zwei asymmetrischen Einheiten verbunden über koordinierende Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Lithium- und Selenatomen, entstanden durch ein Inversionszentrum. Dieses Lithium-tris(trimethylsilyl)silyl-selenid wurde bereits im Jahr 1994 von den Arbeitsgruppen um Flick und Gindelberger *et al.* synthetisiert und die Kristallstruktur der Verbindung vollständig beschrieben.<sup>[85]</sup> Die Struktur ähnelte nicht nur der dort veröffentlichten analogen Tellurverbindung, sondern war auch dem von PP. Power *et al.* bereits beschriebenen Schwefel-Kohlenstoff-Analogon  $[(THF)_2LiSC(SiMe_3)_3]_2$  sehr ähnlich.<sup>[86]</sup> Als Intermediat schien sich in Lösung ein DME-tris(trimethylsilyl)silyl-lithium-Addukt zu bilden, in welches das Selen insertierte. Vergleich man die Strukturdaten der Verbindung **8** mit denen von Gindelberger *et al.*, lagen alle

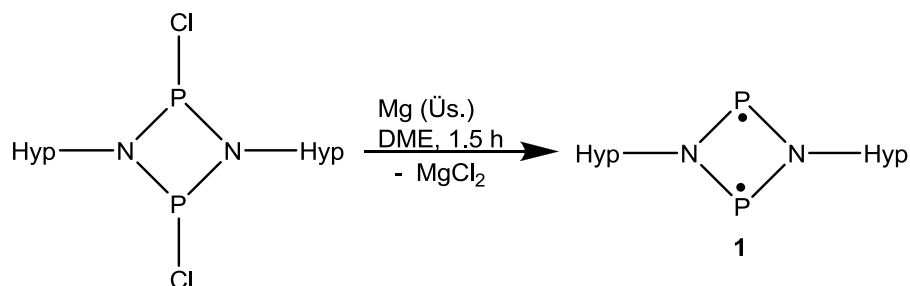
angegebenen Bindungslängen und -winkel im Bereich der Standardabweichung und waren somit identisch.<sup>[85]</sup> Der Se<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>-Vierring war perfekt planar mit einem Torsionswinkel von 0.0 °. Die Se1–Li1-Bindungslänge war mit einem Wert von 2.576(5) Å etwas länger als eine Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{Se-Li}) = 2.49 \text{ Å}$ )<sup>[29]</sup>. Es handelte sich dabei streng genommen nicht um eine kovalente Einfachbindung, sondern eher um eine koordinative Wechselwirkung zwischen Selen und Lithium. Die Li–O-Abstände (Li1–O1 1.992(5), Li1–O2 2.014(5),  $\sum r_{\text{kov}}(\text{Li-O}) = 1.96 \text{ Å}$ )<sup>[29]</sup> lagen leicht über dem Wert der Summe der Kovalenzradien. Wie in der Abbildung 20 zu erkennen war, lag die ganze Verbindung, der Se<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>-Vierring und die Hypersilylgruppen, im Festkörper nicht planar, sondern leicht gegeneinander verbogen vor aufgrund der Sterik. Die Abstoßung zwischen den sterisch anspruchsvollen Hypersilylgruppen des Selenids und den Methylgruppen des DME führte zu dieser Verdrehung. Die gefundenen Daten der Elementaranalyse stimmten mit den theoretisch berechneten Werten gut überein. Es konnte im <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum kein Signal der Verbindung gefunden werden wegen der geringen Substanzmenge in der Probe. Aufgrund der geringen Ausbeute von 10 % wurde darauf verzichtet, das Produkt **8** weiter hinsichtlich der Reaktivität zu untersuchen, es war nicht Gegenstand dieser Arbeit. Die Produkte **7** und **8** aus den In-situ-Umsetzungen gaben keinen Hinweis auf die intermediäre Existenz des Biradikaloids **1**.

Aus den Reduktionsversuchen des [CIP( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> war bereits bekannt, dass die Reaktionszeit der Reduktion herabgesetzt werden konnte, wenn mit aktiviertem Magnesium gearbeitet wurde.<sup>[54]</sup> Dabei wurden die Magnesiumchips mit Hilfe eines Glasrührfisches über 24 bis 48 Stunden stark gerührt. Je länger die Magnesiumchips aktiviert wurden, desto schneller begann die Reduktion des Eduktes.<sup>[87]</sup> Die zuvor beschriebenen Reduktionen des [CIP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> wurden ohne aktivierte Magnesiumchips durchgeführt.

An dieser Stelle wurde erneut angesetzt und das Reduktionsmittel geändert. Die folgenden Reaktionen wurden mit aktiviertem Magnesium durchgeführt. Da *n*-Hexan als Lösungsmittel nicht nur das Edukt sehr gut löste, sondern auch die Nebenreaktion (Hyp–Cl-Abspaltung) unterdrückte, schien es für die Reduktion gut geeignet. [CIP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> wurde zu dem bereits aktivierten Mg gegeben und unter starkem Rühren in *n*-Hexan gelöst. Die Reaktion wurde mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die ersten <sup>31</sup>P-NMR-Spektren, aufgenommen im Stundenabstand, zeigten nur das Singulett des Eduktes [CIP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> bei einer chemischen Verschiebung von 243 ppm.<sup>[13]</sup> Nach zwei bis drei Tagen wies das Spektrum immer noch ausschließlich das Signal des Eduktes auf. Nach einer Woche kam es langsam zur Bildung von Polyphosphanen unter Hyp–Cl-Abspaltung, die im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum gut im Bereich



um 0 ppm zu erkennen waren. Anscheinend wurde die Salzbildung als Triebkraft dieser Reaktion im unpolaren Lösungsmittel *n*-Hexan nicht begünstigt. Wegen der koordinierenden Wechselwirkung der beiden freien Elektronenpaare vom Sauerstoff zum  $\text{Mg}^{2+}$  eignete sich DME als polares Lösungsmittel sehr gut für die Reduktion. Damit hätte jedoch eine Hyp–Cl–Abspaltung begünstigt werden können.



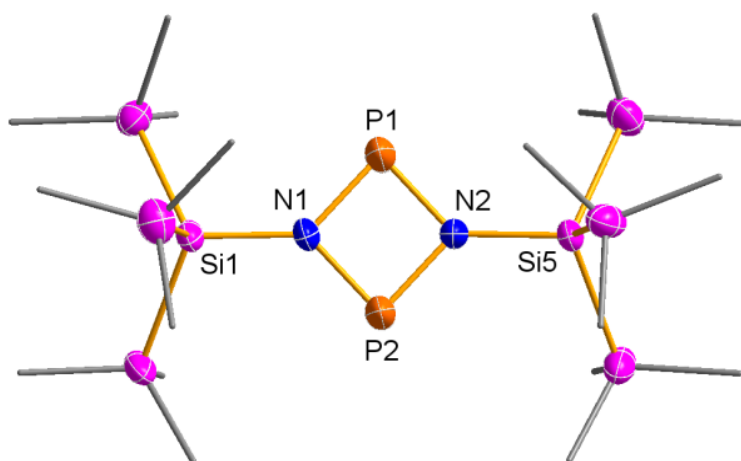
**Abbildung 21.** Reduktion des  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  mit aktiviertem Mg unter Bildung von **1**.

Die folgenden Versuche mit aktiviertem Mg in DME (Abbildung 21) zeigten schon nach 10–20 Minuten eine beginnende Farbveränderung der Reaktionslösung mit einer zusätzlichen Trübung, was für das Ausfällen von  $\text{MgCl}_2$  sprach. Nach 1.5 Stunden veränderte sich die Farbe der stark pinken Lösung nicht mehr. Die Reaktion wurde daraufhin beendet und der Rückstand durch Extraktion und Rekristallisation aufgearbeitet. Es gelang in einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung pinke Kristalle des Produkts **1** zu erhalten (Abbildung 22).



**Abbildung 22.** Kristallines Produkt **1** im Schlenkkolben.

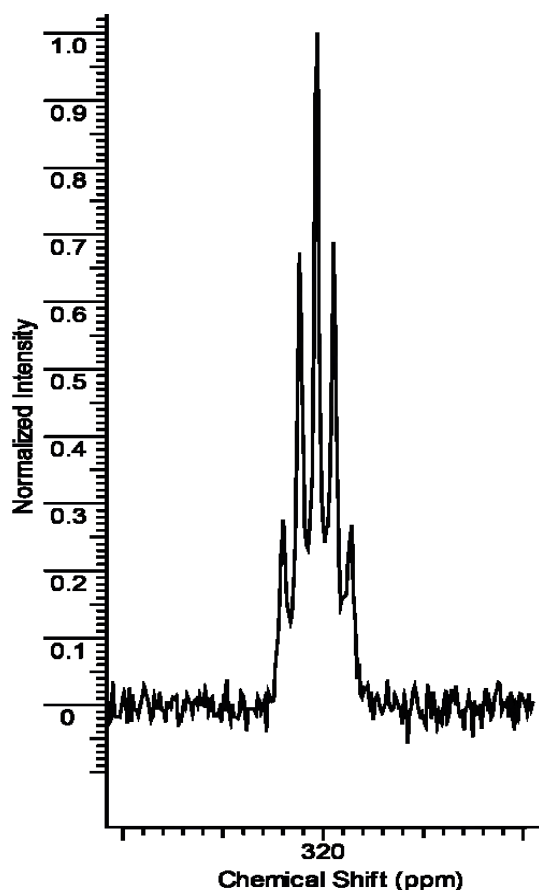
Die Einkristallstrukturanalyse zeigte eindeutig, dass es sich bei der synthetisierten Verbindung um das hypersilyl-stabilisierte Phosphorbiradikaloid **1** handelte (Abbildung 23).



**Abbildung 23.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **1**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.684(3), P1–N2 1.689(3), P2–N1 1.698(3), P2–N2 1.692(3), N1–Si1 1.790(3), N2–Si5 1.789(3), P1–P2 2.514(2), N1–P1–N2 84.21(14), P1–N1–P2 96.02(14), N2–P1–N1–P2 1.36(15), Si1–N1–N2–Si5 5.53(1).

Die Auswertung der Kristallstrukturanalyse ergab einen nahezu perfekt planaren  $P_2N_2$ -Heterozyklus mit einem Torsionswinkel von  $1.4(2)^\circ$  [ $\angle(N2-P1-N1-P2)$ ]. Die Phosphor-Stickstoff-Abstände im  $P_2N_2$ -Vierring lagen zwischen Werten von 1.68 bis 1.70 Å, was auf einen teilweisen Doppelbindungscharakter hinwies ( $\sum r_{\text{kov}}(P-N) = 1.82 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Aufgrund des starken elektronenschiebenden Effektes der Hypersilylgruppen ( $\sum q(E_{\text{Ring}}) = -1.2 \text{ e}$ ,  $E = P1, N1, P2, N2$ )<sup>[16]</sup> waren die P–N-Bindungen des Biradikaloids teilweise polarisiert. Dieser Effekt äußerte sich weiterhin in dem spitzen Diederwinkel  $\angle(N1-P1-N2) = 84.3(4)^\circ$  im Vergleich zum größeren Winkel zwischen  $P1-N1-P2$   $96.1(1)^\circ$ . Der Heterocyklus wurde von den Hypersilylgruppen leicht zusammengedrückt und wich daher in Richtung der Phosphoratome aus. Mittels NBO-Analysen des Biradikaloids **1** wurden die Partialladungen der Ringatome berechnet. Dabei stellte sich heraus, dass der Phosphor in Bezug auf des Terphenylbiradikaloid eine ähnliche Partialladung aufwies (0.79 vs. 0.83 e), wohingegen der Stickstoff eine deutlich negativere Partialladung zeigte ( $-1.4$  vs.  $-1.0 \text{ e}$ ).<sup>[5]</sup> Betrachtete man die Ladungsverteilung genauer, war ein starker  $\sigma$ -Donoreffekt zu erkennen, welcher zu der erhöhten negativen Ladung am Stickstoff führte. Der transannulare P–P-Abstand befand sich mit einem Wert von  $2.514(2) \text{ Å}$  deutlich über der Summe der Kovalenzradien ( $\sum r_{\text{kov}}(P-P) = 2.22 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Das lag zum einen an der Verzerrung des Rings und zum anderen an der fehlenden Wechselwirkung zwischen den beiden Phosphoratomen. Im Vergleich zu den P–N-Abständen des  $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$ -Biradikaloids ( $1.71 - 1.72 \text{ Å}$ ) waren die P–N-Abstände der Verbindung **1** leicht verkürzt. Da Terphenylgruppen im Gegensatz zu Hypersilylgruppen einen größeren sterischen Anspruch besaßen aufgrund des größeren Kegelwinkels ( $\theta_{\text{max}}(\text{Ter}) = 232^\circ$ ,  $\theta_{\text{max}}(\text{Hyp}) = 216^\circ$ )<sup>[16]</sup>, war es nicht verwunderlich, dass nicht nur die P–N-

Abstände etwas länger waren, sondern auch die transannulare P–P-Bindung. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte die Verbindung **1** für die beiden chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphoratome eine Aufspaltung des Signals zum Quintett ( $^1J(^{31}\text{P}-^{14}\text{N}) = 44\text{ Hz}$ ,  $I(^{14}\text{N}) = 1$ ) bei einer chemischen Verschiebung von 322 ppm (Abbildung 24).



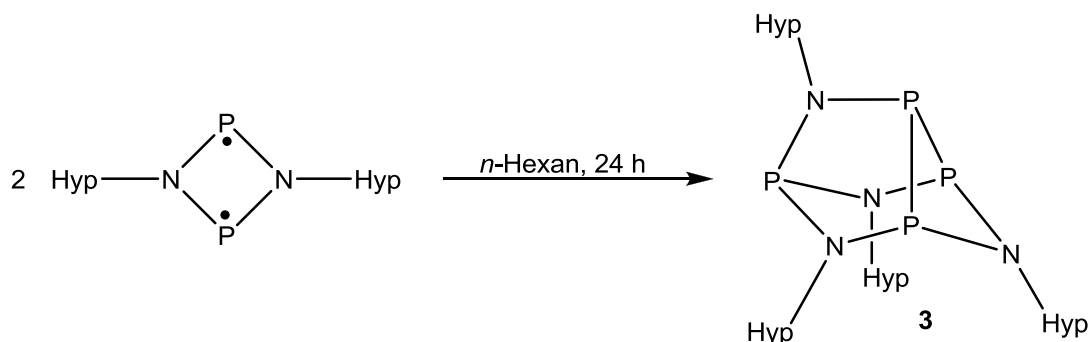
**Abbildung 24.** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums von **1** aufgenommen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Dieses Quintett ergab sich aus der Kopplung der Phosphorkerne mit den benachbarten  $^{14}\text{N}$ -Stickstoffkernen, welche erst aufgrund der freien Rotation der sechs Trimethylsilylgruppen der Hypersilylgruppen sichtbar wurde. Diese Signalaufspaltung war im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des  $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$  ( $\delta(^{31}\text{P})_{\text{Ter}} = 276\text{ ppm}$ ) nicht zu sehen, da die Rotation der Terphenylgruppen aufgrund der Mesitylgruppen stark gehemmt war. Die Differenz der chemischen Verschiebung von 46 ppm kam durch den erhöhten aromatischen Charakter der Verbindung **1**<sup>[87]</sup> und durch die leichten Strukturunterschiede wie kürzere Bindungen und Planarität zustande. Anhand der CASSCF-(2,2)-Rechnung wurde bei der Verbindung **1** ein Biradikalcharakter von  $\beta = 21\%$  nachgewiesen.<sup>[88]</sup> Das Biradikaloid **1** zeigte im ESR-Spektrum kein Signal, da es im Singulettgrundzustand vorlag. Die Bezeichnung Biradikaloid trifft daher besser zu.<sup>[1]</sup> Es war möglich, die Ausbeute der Reaktion auf knapp 40 % zu steigern. Aufgrund von Nebenreaktionen der Verbindung **1** mit DME (Abschnitt 3.1.3) konnte

keine höhere Ausbeute erzielt werden. Mit einer Zersetzungstemperatur von über 200 °C wies die Verbindung **1** eine hohe thermische Stabilität auf. Sie war stark hydrolyseempfindlich und daher im Festkörper nur unter einer stetigen Argonatmosphäre stabil.

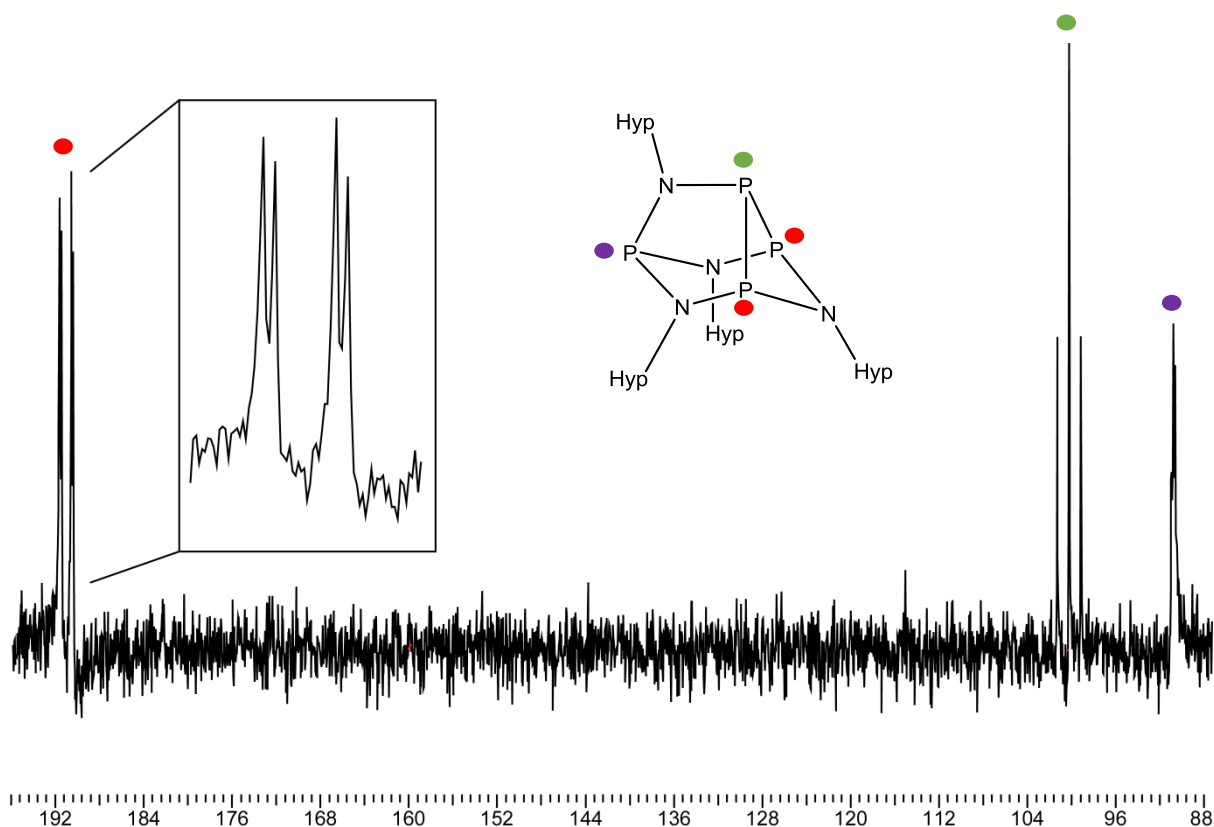
### 3.1.3 Stabilität des Biradikaloids **1** in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Stabilität des Biradikaloids in Lösung hing sehr stark von der Polarität des Lösungsmittels und der Temperatur ab. In einem unpolaren Lösungsmittel wie *n*-Hexan war es bei tiefen Temperaturen (unterhalb von –40 °C) über einen sehr langen Zeitraum hinweg stabil. Erhöht man die Temperatur oberhalb von 20 °C, kam es zum raschen Beginn der Dimerisierung und zur Bildung des thermodynamisch stabileren Produkts, dem  $\beta$ -Isomer der Verbindung **1** (Abbildung 25). Das Biradikaloid **1** konnte als kinetisches Intermediat angesehen werden. Die Dimerisierung setzte bei Raumtemperatur bereits nach 20 bis 30 Minuten ein und nach 24 Stunden war das gesamte Biradikaloid dimerisiert, was anhand von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experimenten zeitlich verfolgt werden konnte (siehe Anhang, Abbildung 82/83).



**Abbildung 25.** Dimerisierung des Biradikaloids **1** in *n*-Hexan unter Bildung von **3**.

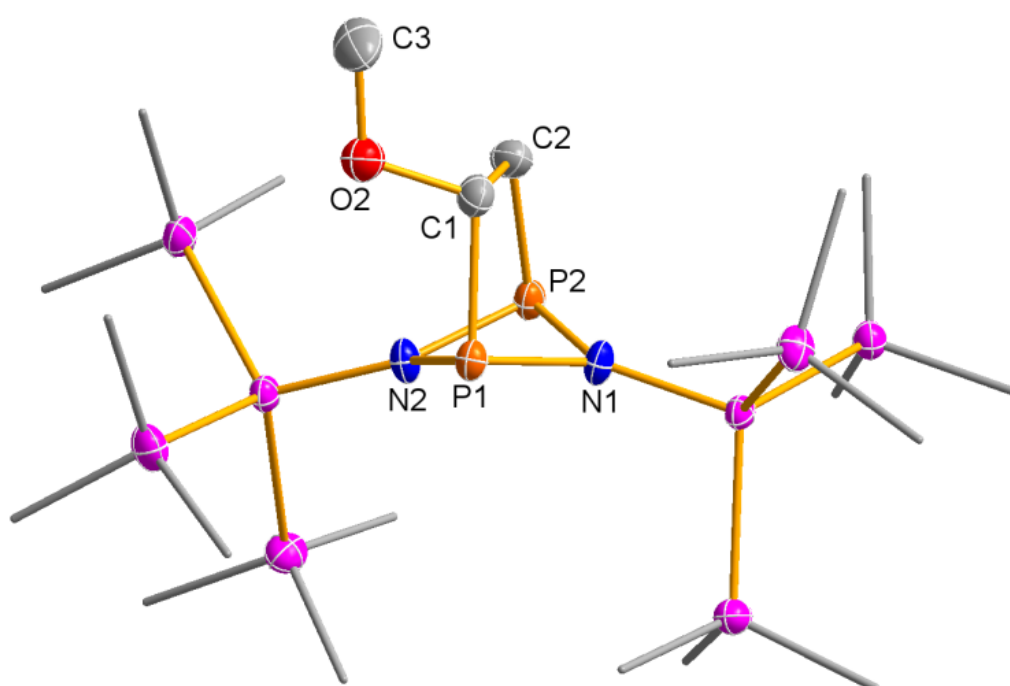
Kristallines Produkt der Verbindung **3** konnte nach drei Tagen aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung erhalten werden. Die Kristallqualität von **3** war nicht ausreichend genug für eine Verfeinerung der gemessenen Struktur. Verbindung **3** wies drei charakteristische Phosphorsignale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auf. Ein Multiplett bei 91 ppm mit einer Kopplungskonstante  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 21$  Hz, ein Triplett bei 100 ppm mit einer Kopplung von  $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 132$  Hz und ein Doppelduplett bei 191 ppm mit  $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 132$  Hz und  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 21$  Hz (Abbildung 26).



**Abbildung 26.** Ausschnitt aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des  $\beta$ -Isomers von  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_4$  gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die chemischen Verschiebungen von **3** stimmten sehr gut mit den Verschiebungen des  $\beta$ -Isomers der Verbindung  $[\text{P}(\mu\text{-NDmp})]_4$  (Dmp = 2,6-Dimethylphenyl) überein.<sup>[54]</sup> Das  $\alpha$ -Isomer der Verbindung **3** konnte in keinem Spektrum beobachtet werden, quantenchemische Berechnungen zur Energie der beiden Isomere in der Gasphase ergaben, dass es sich in Bezug auf die sterisch anspruchsvolle Hypersilylgruppe bei dem  $\beta$ -Isomer um das thermodynamisch stabilere Produkt handelte. Mit einem Energieunterschied von  $\Delta G^\circ = 16 \text{ kJ/mol}$  wandelte sich das kinetisch bevorzugte  $\alpha$ -Isomer sofort in das thermodynamisch stabilere  $\beta$ -Isomer um. Anhand der Größe des Kegelwinkels des sterisch anspruchsvollen Substituenten am Diphosphadiazan konnte die Bildung der Isomere bei der Dimerisierung beeinflusst werden (Tabelle 2). 1984 beobachtete die Gruppe um Paine *et al.* die Bildung des  $\alpha$ -Isomers bei Verwendung der *tert*-Butylgruppe.<sup>[20]</sup> Wright *et al.* fanden heraus, dass es zur Bildung des  $\beta$ -Isomers kam bei Bestrahlung dieses  $\alpha$ -Isomers (Abbildung 15).<sup>[89]</sup> Bei Verwendung der größeren Dimethylphenylgruppe konnte nur noch das  $\beta$ -Isomer isoliert werden, so wie bei **3**. Bei der Stabilisierung durch den Terphenylrest kam es, wegen des zu großen sterischen Anspruchs ( $\Theta_{\text{max}} = 232^\circ$ ), nicht zu einer Dimerisierung des  $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$ .<sup>[9,54]</sup>

Die Dimerisierung von **1** erschwerte die weitere Umsetzung in unpolaren Lösungsmitteln bei hohen Reaktionszeiten. In polaren Lösungsmitteln wie DME kam es schon nach wenigen Sekunden bei Raumtemperatur zu einer Farbveränderung der Lösung von pink zu orange. Entfernte man das Lösungsmittel, blieb ein oranger sirupöser Rückstand im Kolben, welcher im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Dupletts aufwies. Die Einkristallstrukturanalyse der sich langsam aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung gebildeten Kristalle ergab die Verbindung **1** überbrückt von einer  $\text{CH}_2(\text{CH})\text{OCH}_3$  (Methyl-Vinyl-Ether) Einheit aufgrund der Zersetzung des DME's in Methanol und Methyl-Vinyl-Ether (Abbildung 27).



**Abbildung 27.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **4**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.734(3), P1–N2 1.736(2), P2–N1 1.725(3), P2–N2 1.738(2), P1–P2 2.461(2), P1–C1 1.895(2), P2–C2 1.877(2), C1–C2 1.534(3), N1–Si1 1.755(8), N2–Si5 1.756(2), P2–N1–P1 90.69(7), N1–P2–P1 44.81(5), P2–N1–P1–N2 24.48(7), N2–P1–N1–Si1 –154.13(7), Si1–N1–N2–Si5 –2.31(5).

Eine Zersetzung von DME als Lösungsmittel bei chemischen Reaktionen wurde bereits von einigen anderen Arbeitsgruppen beobachtet. Es handelte sich dabei immer um eine Reaktion des Ethers mit der spezifischen Oberfläche von verschiedenen Metallkatalysatoren. Es wurden verschiedenste Zersetzungsprodukte bei der Oxidation des DME beobachtet, wie zum Beispiel Methan, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid oder Wasser in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators.<sup>[90–92]</sup> Die Zersetzungsreaktion des DME mit **1** konnte durch tiefe Temperaturen verlangsamt werden. Es zeigte sich, dass das

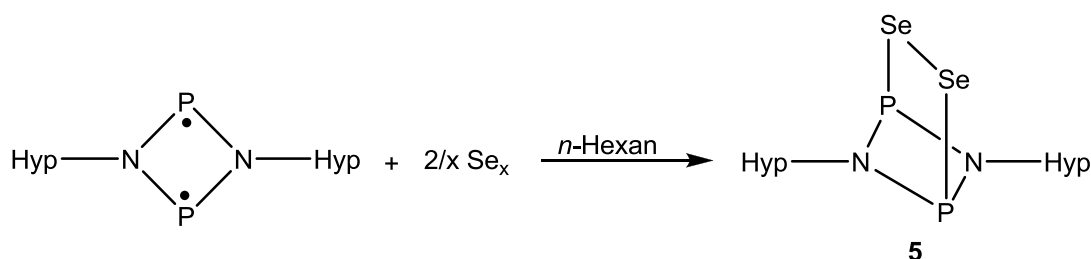
hypersilyl-stabilisierte Biradikaloid **1** im Vergleich zum terphenylsubstituierten Biradikaloid  $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  eine stark erhöhte Reaktivität gegenüber vielen organischen Lösungsmitteln aufwies. Aufgrund dieser Reaktion ist es nicht verwunderlich, dass die Ausbeute des Biradikaloids **1** nur bei 40 % lag. Die Reduktion wurde jedoch wegen der guten koordinierenden Eigenschaften des Ethers weiterhin in DME durchgeführt. Mit einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden wurde die Nebenreaktion (Zersetzung des DME) schon zu einem gewissen Teil unterdrückt und die anschließende Aufbewahrung des Rohproduktes zur ersten Kristallisation bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  verlangsamte die Oxidation weitestgehend. Verbindung **4** zeigte im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Dupletts bei 276 und 249 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 33\text{ Hz}$ . Die P–N-Bindungslängen lagen mit Werten zwischen 1.72 - 1.74 Å etwas unterhalb einer P–N-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.82\text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Es handelte sich hierbei um polarisierte P–N-Bindungen. Der  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Vierring war leicht gebogen mit einem Torsionswinkel von  $24.48(7)^{\circ}$ . Wegen des hohen Platzbedarfs der Hypersilylgruppen und der abstoßenden Wechselwirkung zu den Methylgruppen des Methyl-Vinyl Ethers wurden diese leicht nach unten gedrückt und befanden sich nicht mehr in der  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ebene ( $\angle_{\text{Tor.}}(\text{Si1-N1-N2-Si5}) = -2.31(5)^{\circ}$ ). Weitere Untersuchungen in anderen organischen Lösungsmitteln ergaben ebenfalls eine rasche Zersetzung des Biradikaloids **1** oder die Oxidation des Biradikaloids **1**. Bei Lösungsversuchen in Toluol wurde herausgefunden, dass sich die Verbindung **1** nicht so gut löste wie zum Vergleich in *n*-Hexan. Weiterhin wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie die schon nach wenigen Minuten einsetzende Zersetzung von **1** in Toluol beobachtet. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Rückstandes wies eine Vielzahl von Signalen auf, welche nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Es gelang nicht, ein Zersetzungsprodukt zu isolieren. Lösungsversuche der Verbindung **1** in Dichlormethan ergaben eine rasche Entfärbung der Lösung und innerhalb weniger Tage bildeten sich farblose Kristalle in der gesättigten Lösung. Die Röntgenkristallstrukturanalyse dieser Kristalle ergab die chlorierte Spezies  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$ . Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Kristalle in Lösung ergab ebenfalls ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 243 ppm, für die Verbindung  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$ .<sup>[13]</sup>

## 3.2 Addition kleiner Moleküle mit Einfachbindungen

### 3.2.1 Addition von Selen

Aufgrund der ungepaarten Elektronen am Phosphoratom und der guten Stabilität durch sterisch anspruchsvolle Substituenten erweckten Phosphorbiradikaloide großes Interesse bei Reaktivitätsuntersuchungen.

Phosphorbiradikaloide waren beteiligt bei Ringöffnungsreaktionen oder Oxidationen, sowie bei der Reaktion mit kleinen Molekülen.<sup>[4,26,27,30,31]</sup> Die Addition kleiner Moleküle wie Schwefel, Selen und Tellur durch das  $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\bullet}\text{Ter})]_2$ -Biradikaloid wurde bereits hinreichend untersucht. Es gelang dabei, das Biradikaloid zu oxidieren und führte gleichzeitig zu einer Ringerweiterung.<sup>[54]</sup> Lösungsversuche in polaren/unpolaren organischen Lösungsmitteln zeigten bereits eine erhöhte Reaktivität des Biradikaloids **1** im Vergleich zum  $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\bullet}\text{Ter})]_2$ . Problematisch war die Wahl des Lösungsmittels für die folgenden Versuche wegen der Dimerisierung von **1**. Die Umsetzungen von **1** mit verschiedenen Chalkogenen wurden in *n*-Hexan durchgeführt, um die Dimerisierung bei Raumtemperatur weitestgehend zu verhindern und eine gute Löslichkeit des Biradikaloids **1** zu gewährleisten. Die Löslichkeit von Schwefel oder Selen in *n*-Hexan war dagegen sehr gering. Daher wurde entschieden mit einem großen Überschuss zu arbeiten, um die nötige stöchiometrische Menge für die Oxidation von **1** in *n*-Hexan bereitzustellen. Bei der ersten Umsetzung wurde die Verbindung **1** zusammen mit einem dreifachen Überschuss an Selen in *n*-Hexan gegeben und bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 28).



**Abbildung 28.** Oxidation von **1** mit Selen unter Bildung von **5**.

Die Lösung färbte sich sofort nach der Zugabe des Lösungsmittels dunkelgrau bis schwarz. Nach zweistündigem Rühren wurde die Reaktion beendet und das überschüssige Selen abfiltriert. Kristallisationsversuche sowie Extraktionsversuche der Verbindung **5** in verschiedenen organischen Lösungsmitteln blieben ohne Erfolg. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Rückstandes zeigte ein Hauptsignal bei 266.5 ppm, welches durch Vergleiche mit quantenchemischen Berechnungen und dem Signal des  $[\text{SeP}(\mu\text{-N}^{\bullet}\text{Ter})]_2$  bei 218 ppm<sup>[54]</sup> der Verbindung **5** zugeordnet werden konnte. Weitere kleine Signale im Bereich von 0 bis 270

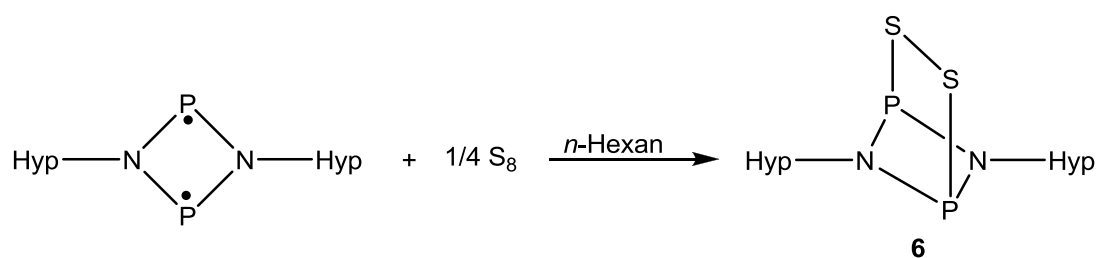


ppm konnten keinen bekannten Substanzen zugeordnet werden. Die durch die Integrale der Signale im Spektrum bestimmte Ausbeute der Verbindung **5** beträgt 36 %. Es handelte sich hierbei nicht um eine isolierte Ausbeute. Drei Signale im Spektrum konnten der Verbindung **3** zugeordnet werden. Die Oxidation von **1** mittels Selen stand in Konkurrenz mit der einsetzenden Dimerisierung von **1**. Es wurde weiterhin versucht, die Reaktion in THF durchzuführen, trotz der Zersetzungsreaktion des Eduktes **1** in diesem Lösungsmittel. Die Ergebnisse dieser Umsetzung zeigten nur die Zersetzungsprodukte im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum und nicht das erwartete Singulett der Verbindung **5**. Eine weitere Umsetzung in Toluol zeigte nicht das erwartete Produkt **5**.

Wegen der Konkurrenz zwischen Oxidation und Dimerisierung wurde versucht, bei erhöhter Temperatur die Oxidation zu beschleunigen. Jedoch wurde die Dimerisierung von **1** durch Erhöhung der Reaktionstemperatur nur weiter begünstigt. Eine Umsetzung bei sehr niedrigen Temperaturen von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  verhinderte die Dimerisierung und erhöhte zugleich die Reaktionszeit. Es gelang nicht, bei so geringen Temperaturen die überbrückte Spezies **5** zu isolieren. Die tiefe Temperatur setzte die Löslichkeit des Selen so stark herab, sodass keine Reaktion mehr beobachtet werden konnte, das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nur das Quintett des Phosphorbiradikaloids **1**  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$ .

### 3.2.2 Addition von Schwefel

Bei der Reaktion mit Schwefel wurde von Anfang an bei einer Reaktionstemperatur von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gearbeitet und der Schwefel, vorher schon gelöst in *n*-Hexan, zur Reaktionslösung gegeben (Abbildung 29). Es wurde in einem leichten Überschuss an Schwefel in der Reaktionslösung gearbeitet.



**Abbildung 29.** Oxidation von **1** unter Bildung von **6**.

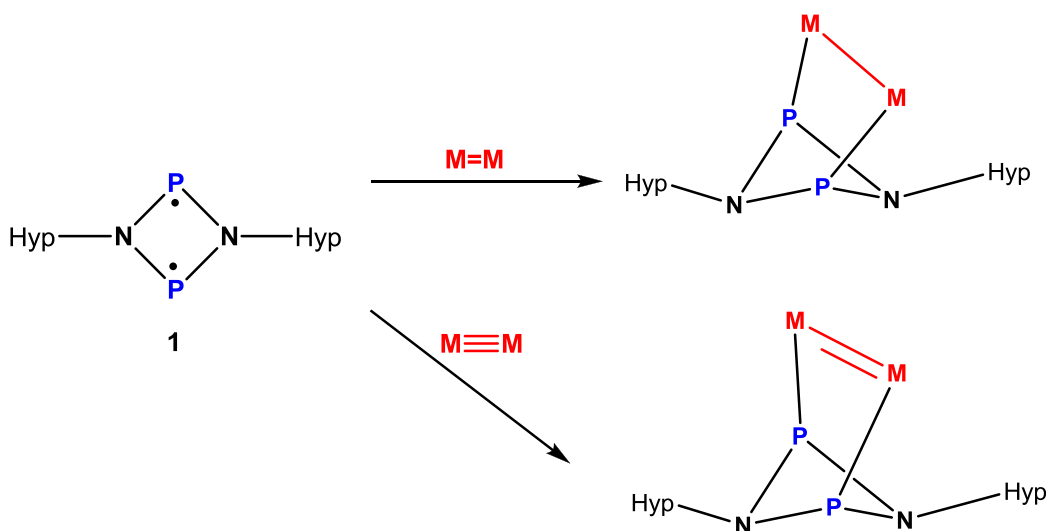
Die Reaktionslösung färbte sich nach der Zugabe der schwefelhaltigen *n*-Hexanlösung grün-gelb. Nach Beendigung der Reaktion wurde der überschüssige Schwefel mittels Filtration entfernt und das Filtrat zur Kristallisation der Verbindung **6** eingeeengt. Es war jedoch nicht möglich, die reine Verbindung **6** zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Da die Löslichkeit von Schwefel im Vergleich zu Selen in *n*-Hexan besser war, konnte bei

tiefer Temperatur gearbeitet werden. Damit konnte die Dimerisierung von **1** unterdrückt und gleichzeitig auch die Anzahl der Nebenprodukte bei der Umsetzung vermindert werden, wie man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **6** erkennen konnte. Die mit Hilfe der Integrale der einzelnen Signale im Spektrum bestimmte Ausbeute von **6** beträgt 54 %.

Die chemische Verschiebung der Verbindung **6** war im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 267.6 ppm zu sehen. Das Signal von **6** lag im selben Bereich der chemischen Verschiebung wie bei der selenüberbrückten Spezies **5**. Dieser Wert stimmte mit der quantenchemisch berechneten chemischen Verschiebung der Verbindung **6** (ber. 270 ppm) sehr gut überein und lag im ähnlichen Bereich der für  $[\text{SP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  (224 ppm) angegebenen chemischen Verschiebung.<sup>[54]</sup> Versuche, die Ausbeute von **6** durch die Wahl anderer Lösungsmittel oder längeren Reaktionszeiten zu erhöhen, schlugen fehl. Auch die Aufarbeitung des Filtrats durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln oder Umkristallisation zeigte keinen Erfolg bei der Isolierung von **6**. Eine weitere Umsetzung mit Tellur wurde nicht untersucht, da es bereits mit Schwefel und Selen nicht gelang, die reinen Produkte zu isolieren.

### 3.3 Addition von kleinen Molekülen mit Doppel- und Dreifachbindungen

Durch die Reduktion des  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  mit Titanocen-Monochlorid und der anschließenden Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)-Acetylen konnte bereits die Addition einer Dreifachbindung erfolgreich bewiesen werden (Abbildung 6).<sup>[5]</sup> Da es aber nicht gelang, das Biradikaloid **1** zu isolieren, wurden damals weitere Reaktionen nicht betrachtet. Das Terphenyl-Biradikaloid wurde ausreichend in Bezug auf die Aktivierung von Mehrfachbindungen untersucht, wobei eine hohe Reaktivität bei der formalen  $[2\pi e+2\pi e]$ -Additionsreaktion beobachtet wurde (Abbildung 30).<sup>[54]</sup>

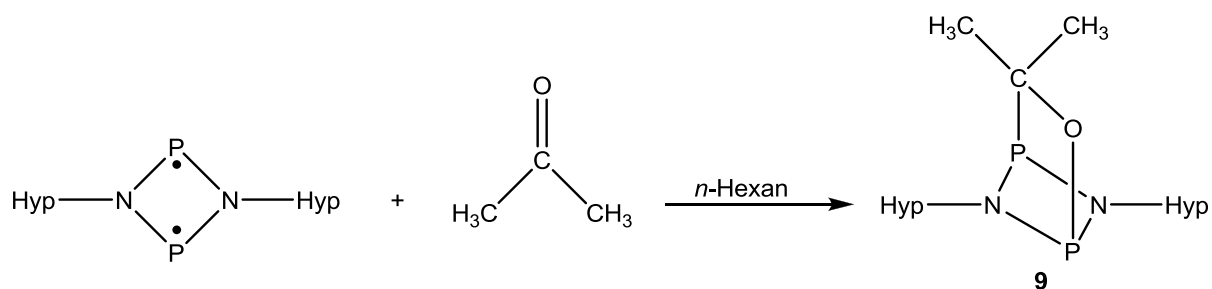


**Abbildung 30.** Allgemeines Schema zur Addition von Molekülen mit Doppel- und Dreifachbindungen durch die Umsetzung mit **1**.

Durch die erfolgreiche Isolierung des  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  war es nun möglich, ein breites Spektrum an Additionen von Doppel- und Dreifachbindungssystemen zu untersuchen. Für die Synthese neuer überbrückter Additionsprodukte wurden verschiedene Moleküle mit Mehrfachbindungen als Edukte verwendet wie zum Beispiel Aceton, Kohlenstoffdisulfid, Acetonitril und Diphenylacetylen.

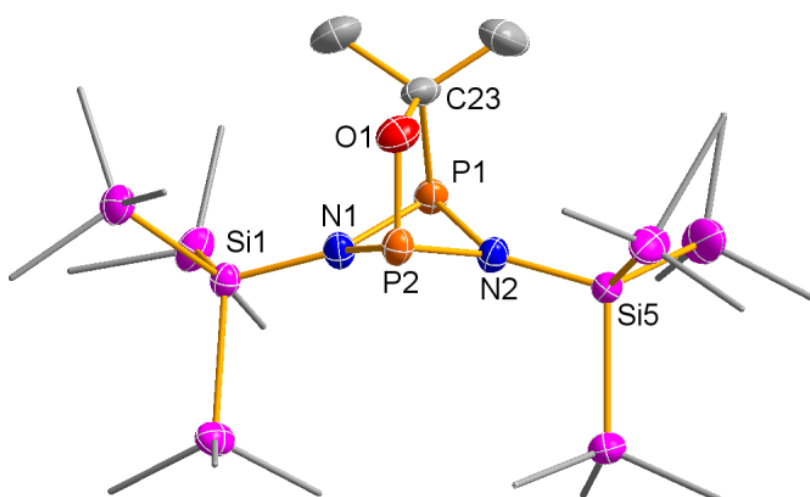
#### 3.3.1 Addition von Aceton

Wenige Milligramm der Verbindung **1** wurden bei Raumtemperatur in *n*-Hexan gelöst. Zu dieser pinken Reaktionslösung wurde ein Überschuss an Aceton gegeben. Es kam sofort zu einer Entfärbung der pinken Reaktionslösung. Die Reaktion konnte bereits nach wenigen Sekunden beendet werden. Es kam zu einer sofortigen Bildung des acetonüberbrückten Heterocyklus **9** (Abbildung 31). Im Vergleich zur Reaktion des  $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$  mit Aceton konnte bei der Reaktion mit **1** eine schnellere Reaktion beobachtet werden.<sup>[54]</sup>



**Abbildung 31.** Formale  $[2\pi e+2\pi e]$ -Additionsreaktion mit Aceton unter der Bildung von **9**.

Die Verbindung **9** konnte als gelblich kristalliner Feststoff nach der Entfernung des Lösungsmittels und des Überschuss an Aceton aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb weniger Stunden mit einer Ausbeute von 36 % rekristallisiert werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der isolierten Verbindung **9** wurden zwei Dupletts angezeigt bei  $\delta = 234\text{ ppm}$  und  $270\text{ ppm}$  mit einer zugehörigen Kopplungskonstante von  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 29\text{ Hz}$ . Die Kopplungskonstante lag in dem erwarteten Bereich einer typischen Phosphor-Phosphor-Kopplung über zwei Bindungen. Die chemischen Verschiebungen der P-Atome der Verbindung **9** stimmten gut überein mit den Werten der analogen Terphenylspezies ( $\delta_{\text{Ter}} = 195\text{ ppm}$  und  $275\text{ ppm}$ ,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})_{\text{Ter}} = 23\text{ Hz}$ ).<sup>[54]</sup> Die Verbindung **9** war hydrolyseempfindlich und musste unter einer ständigen Argonatmosphäre aufbewahrt werden. Die Zersetzungstemperatur lag mit  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  etwas unterhalb der von **1** ( $T_{\text{Zer.}} = 205\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). **9** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 32).



**Abbildung 32.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **9**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $^{\circ}$ : P1–N1 1.714(2), P1–N2 1.723(2), P2–N1 1.757(2), P2–N2 1.749(2), P1–P2 2.415(2), P2–O1 1.648(3), P1–C23 1.893(9), C23–O1 1.491(2), N1–P1–N2 83.87(7), N1–P1–P2 46.63(5), P1–N1–P2–N2  $-31.04(6)$ , C23–P1–P2–O1 1.4(3) Si1–N1–N2–Si5 2.68(3).

Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse der Verbindung **9** ergab diesen [2.1.1]-Heterobicyklus (Abbildung 32). Die P1–N1/2-Abstände waren mit Werten von 1.714(2) und 1.723(2) Å etwas kürzer als die P2–N1/2-Abstände (1.757(2), 1.749(2) Å), alle vier Bindungen waren in Bezug auf eine P–N-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.82 \text{ Å}$ ) kürzer, es handelte sich dabei um polarisierte P–N-Bindungen.<sup>[29]</sup> Die analoge Terphenylspezies hingegen wies im Vergleich zu Verbindung **9** leicht gestreckte P–N-Bindungen auf (Tabelle 2). Der transannulare P–P-Abstand lag mit 2.415(2) Å außerhalb des Bereichs einer P–P-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P–P}) = 2.22 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Im Vergleich zu **1** waren die P–N-Abstände von **9** länger aufgrund der Abstoßung der Methylgruppen des Acetons und den beiden Hypersilylgruppen, was automatisch zu einer Stauchung des P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Rings zwischen dem P-Atomen und folglich zu einem kürzeren transannularen P–P-Abstand und einem kleineren Bindungswinkel P1–N1–P2 88.21(6)° im Vergleich zum Biradikaloid **1** (Tabelle 2) führte. Bei der analogen Terphenylspezies wurde die Stauchung zwischen den beiden P-Atomen des Rings auch beobachtet, da die Terphenylgruppen im Vergleich zum Hypersilyl sterisch viel anspruchsvoller waren und somit mehr Platz benötigten, waren sowohl der transannulare P–P-Abstand sowie die P–N-Bindungen innerhalb des Rings etwas länger als bei **9** (Tabelle 2).<sup>[9,55]</sup> Die stark polarisierte P2–O-Bindung lag mit einem Wert von 1.648(3) Å im Bereich einer Doppelbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P=O}) = 1.59 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Die P1–C23-Bindung war mit einem Wert von 1.893(9) Å etwas gestreckt aufgrund der Abstoßung der Methylgruppen am C23-Atom ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P–C}) = 1.86 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Die C23–O-Bindung war mit 1.491(2) Å etwas länger als eine Einfachbindung, lag jedoch noch in dem Bereich einer Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{C–O}) = 1.38 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Durch die Addition des Acetons, der damit verbundenen Stauchung des transannularen P–P-Abstands und der stark polarisierten P2–O-Bindung war der P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring von **9** im Gegensatz zu **1** nicht mehr planar, sondern leicht gebeugt mit einem Torsionswinkel von –31.04(6)° ( $\angle \text{P1–N1–P2–N2}$ , Tabelle 2). Die Verbindung konnte durch weitere analytische Verfahren vollständig charakterisiert werden. Die Addition von Aceton mit **1** lief im Vergleich zu der Umsetzung des Aceton mit dem Terphenylbiradikaloid deutlich schneller ab, was die vermutete höhere Reaktivität der Verbindung **1** bestätigte.<sup>[54]</sup>

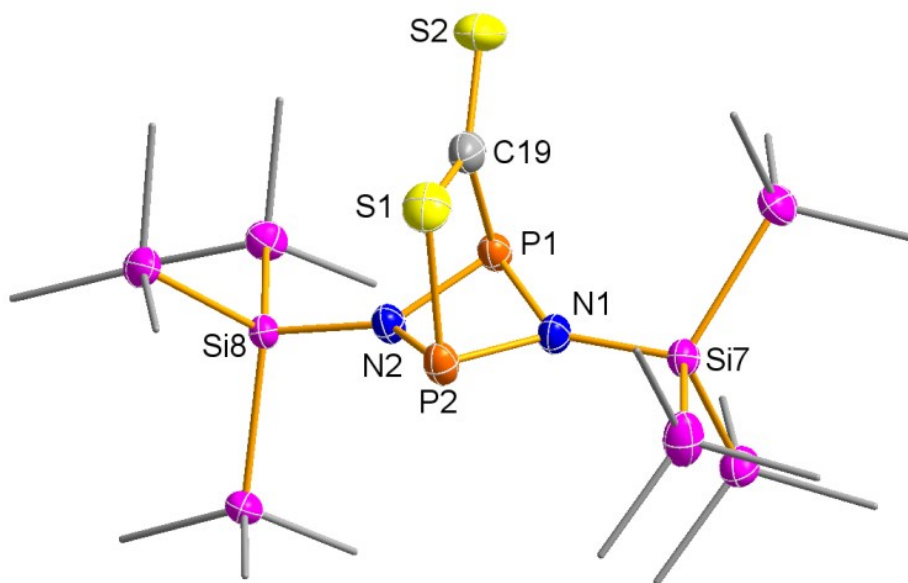
**Tabelle 2.** Strukturelle Parameter von **1**, **9** und **10** im Vergleich zu den analogen Terphenylspezies<sup>[5,54]</sup> (Ausgewählte Abstände [Å] und -winkel [°]).

Parameter	<b>1</b>	<b>1Ter</b> <sup>[5]</sup>	<b>9</b>	<b>9Ter</b> <sup>[54]</sup>	<b>10</b>	<b>10Ter</b> <sup>[54]</sup>
P1–N1	1.698(3)	1.718(2)	1.714(1)	1.756(2)	1.723(2)	1.777(2)
P1–N2	1.692(3)	1.718(2)	1.723(1)	1.733(2)	1.720(2)	1.721(2)
P2–N1	1.684(3)	1.715(2)	1.757(1)	1.778(2)	1.711(2)	1.737(3)
P2–N2	1.689(3)	1.715(2)	1.749(2)	1.790(2)	1.712(2)	1.721(2)
P1–C	-	-	1.893(9)	1.92(1)	1.901(2)	1.915(4)
P2–X <sup>[a]</sup>	-	-	1.648(2)	1.661(3)	2.276(2)	2.245(2)
C–X <sup>[a]</sup>	-	-	1.49(1)	1.47(2)	1.736(2)	1.721(4)
P1...P2	2.514(2)	2.6186(8)	2.416(1)	2.514(2)	2.457(2)	2.544(1)
N1–P1–N2	83.7(1)	80.48(8)	83.87(7)	79.51(8)	83.76(7)	79.4(1)
P1–N1–P2	96.0(1)	99.44(5)	88.21(6)	90.69(8)	91.48(9)	92.8(1)
P1–C–X <sup>[a]</sup>	-	-	101.4(5)	103.1(3)	111.6(1)	111.9(2)
∠P <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>[b]</sup>	1.4(2)	0.0	–31.04(6)	–33.45(9)	–22.50(8)	–25.6(1)

<sup>[a]</sup> X = O für Aceton oder S für Kohlenstoffdisulfid, <sup>[b]</sup> Torsionswinkel ∠P1–N1–P2–N2.

### 3.3.2 Addition von Kohlenstoffdisulfid

Als nächstes wurde die Reaktion von **1** mit Kohlenstoffdisulfid durchgeführt. Dazu wurde das Biradikaloid **1** wieder in etwas *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur ein Überschuss an CS<sub>2</sub> dazu gegeben. Die Lösung färbte sich sofort nach der Zugabe grün, was auf das Additionsprodukt hindeutete. Nach fünf Minuten wurde die Reaktion beendet. Innerhalb weniger Stunden bildeten sich grüne Kristalle in der gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei –40 °C. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse bestätigte die Bildung des CS<sub>2</sub>-Additionsproduktes (Abbildung 33). Grüne Kristalle der Verbindung **10** konnten direkt aus der Mutterlauge in einer Ausbeute von 42 % isoliert werden.



**Abbildung 33:** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **10**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.723(2), P1–N2 1.720(2), P2–N1 1.711(2), P2–N2 1.712(2), P1–P2 2.457(2), P1–C19 1.901(2), P2–S1 2.276(2), C19–S1 1.736(2), C19–S2 1.620(2), N1–Si7 1.783(2), N2–Si8 1.782(2), N2–P1–N1 83.76(7), P1–N1–P2 91.48(9), P1–N2–Si8 133.83(9), P1–C19–S1 111.6(1), P1–N1–P2–N2 –22.50(8), P1–C19–S1–P2 –0.42(2).

Die chemischen Verschiebungen der beiden Phosphoratome der Verbindung **10** lagen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum im typischen Bereich für dreifach koordinierten Phosphor. Das erste Duplett lag bei 249.5 ppm für das P-Atom, welches am Kohlenstoff gebunden war, und das zweite Duplett lag bei 333.1 ppm für das am Schwefel gebundene P-Atom. Die Kopplungskonstante der beiden Phosphoratome lag mit 43.90 Hz im charakteristischen Bereich für eine Kopplung über zwei Bindungen. Die chemische Verschiebung der Verbindung **10** lag im Vergleich zur Verbindung **10Ter** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum um 55 ppm tieffeldverschoben.<sup>[54]</sup> Mit einer Zersetzungstemperatur von 147 °C war die Verbindung **10** thermisch nicht so stabil wie **1** (205 °C) und **9** (180 °C). Sie war sehr hydrolyseempfindlich und es kam unter dem Einfluss von Wasser sofort zu einer  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung, was anhand des typisch stechenden Geruchs wahrgenommen wurde. **10** war im Festkörper unter Argon und in Lösung bei Raumtemperatur über einen sehr langen Zeitraum stabil. Aufgrund der starken Lumineszenz der Verbindung **10** war es nicht möglich, ein geeignetes Raman-Spektrum zur vollständigen Charakterisierung anzugeben. Die Bindungslängen für die P–N-Abstände lagen mit Werten zwischen 1.71 - 1.72 Å unterhalb einer P–N-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.82 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Weiterhin waren die P–N-Abstände im Vierring im Vergleich zu **9** und **10Ter** leicht verkürzt (Tabelle 2).<sup>[54]</sup> Die Werte für die P1–C19-Bindung (1.901(2) Å) und die P2–S1-Bindung (2.276(2) Å) waren im Vergleich zu der Summe der Kovalenzradien der Einfachbindungen

( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{C}) = 1.86 \text{ \AA}$ ,  $\sum r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{S}) = 2.14 \text{ \AA}$ ) etwas gestreckt.<sup>[29]</sup> Der transannulare P–P-Abstand lag mit einem Wert von  $2.457(2) \text{ \AA}$  deutlich über dem Abstand einer P–P-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{P}) = 2.22 \text{ \AA}$ ), aber im Vergleich zum Biradikaloid **1** leicht verkürzt, was zu einer minimalen Verzerrung des P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierrings führte (Tabelle 2).<sup>[29]</sup> Wegen des geringeren sterischen Anspruchs der Hypersilylgruppen, waren fast alle Bindungslängen der Verbindung **10** etwas kürzer als die Abstände der analogen Terphenylspezies **10Ter** (Tabelle 2).<sup>[9]</sup> Mit einem Torsionswinkel von  $-22.50(8)^\circ$  ( $\angle \text{P1-N1-P2-N2}$ ) war der P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring der Verbindung **10** nicht planar. Da das exocyclische Schwefelatom am überbrückenden Kohlenstoff der Verbindung **10** keine so starke Abstoßung auf die Hypersilylgruppen ausübte, war der Torsionswinkel der Verbindung **10** im Vergleich zu **9** etwas geringer. Die Bindungen zwischen dem Kohlenstoffatom und den beiden Schwefelatomen lagen in unterschiedlichen Bereichen. Der C19–S1-Abstand lag mit  $1.736(2) \text{ \AA}$  etwas über dem C19–S2-Abstand ( $1.620(2) \text{ \AA}$ ). Die Bindung zwischen dem überbrückenden C-Atom C19 und dem exocyclischen Schwefel S2 lag im Bereich einer Doppelbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{C}=\text{S}) = 1.61 \text{ \AA}$ ).<sup>[29]</sup> Mit einer Reaktionszeit von knapp fünf Minuten lag die Reaktionsgeschwindigkeit im gleichen Bereich wie die analoge Addition von CS<sub>2</sub> mit **1Ter** ( $[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2$ ).<sup>[54]</sup>

### 3.3.3 Addition von Acetonitril

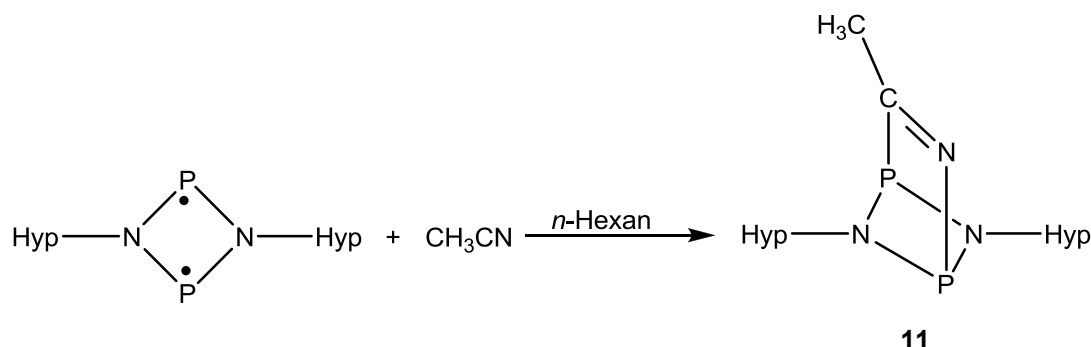
Bei der Addition von Molekülen mit Dreifachbindungen wurde zuerst mit Acetonitril gearbeitet. Die Annahme, dass es wie zuvor beschrieben bei der Addition von Doppelbindungen zu einer formalen  $[2\pi\text{e}+2\pi\text{e}]$ -Additionsreaktion kam, sollte bestätigt werden. Es wurde versucht, das Biradikaloid **1** bei Raumtemperatur direkt in Acetonitril zu lösen, ohne noch ein weiteres Lösungsmittel dazuzugeben. Die Löslichkeit von **1** in Acetonitril war sehr gering. Bei Raumtemperatur löste sich fast nichts. Die Temperatur wurde erhöht, um die Löslichkeit zu verbessern. Nach einiger Zeit trübte sich die Lösung etwas ein. Die Reaktionslösung wurde dann zwei Tage bei  $-40^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Es bildeten sich keine Kristalle in der gesättigten Acetonitril-Lösung. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte mehrere Signale mit chemischen Verschiebungen im Bereich um 0 ppm. Das sprach dafür, dass der Phosphor in **1** von formal +II zu +V oxidiert wurde. Es war nicht möglich, ein Produkt aus dieser Reaktion zu isolieren.

Das Problem bei dieser Reaktion war die geringe Löslichkeit von **1** in Acetonitril. Ein zweites Lösungsmittel zu verwenden, das sowohl das Biradikaloid **1** gut löste und mit Acetonitril gut mischbar war, gestaltete sich als schwierig. Alle Lösungsmittel, die mit Acetonitril gut mischbar waren, waren polar, was, wie bei den Lösungsversuchen in DME beobachtet, zu einer Zersetzungsreaktion des Lösungsmittels führen könnte. Weiterhin war die schnellere



Dimerisierung von **1** bei erhöhter Temperatur in unpolaren Lösungsmittel wie Benzol ein großes Problem.

Als Alternative wurde die Reaktion in THF bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach einem Tag wurde die Reaktion beendet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels blieb ein farbloser öliger Rückstand im Kolben. Versuche, aus diesem Rückstand ein Produkt zu isolieren, schlugen fehl. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Rückstands zeigte sehr viele Signale im Bereich von  $-50$  ppm bis  $250$  ppm. Aufgrund der vielen Signale, war eine Zuordnung zu einem bestimmten Produkt nicht möglich. Bei einer weiteren Reaktion wurde versucht, das Biradikaloid **1** zuerst in *n*-Hexan zu lösen und diese Reaktionslösung mit Acetonitril zu überschichten. Die Reaktion wurde nach acht Stunden beendet. Das anschließend angefertigte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Rückstands wies vier Dupletts auf. Zwei davon bei einer chemischen Verschiebung von  $234$  und  $270$  ppm. Diese gehörten zweifelsfrei zu der Verbindung **11** (Abbildung 34). Die Daten für die chemische Verschiebung der beiden Phosphoratome stimmten mit den Daten der strukturanalogen Terphenylspezies  $[\text{P}(\mu\text{-Nter})]_2\text{CNCH}_3$  gut überein ( $\delta(^{31}\text{P}) = 187$  und  $207$  ppm).<sup>[54]</sup>

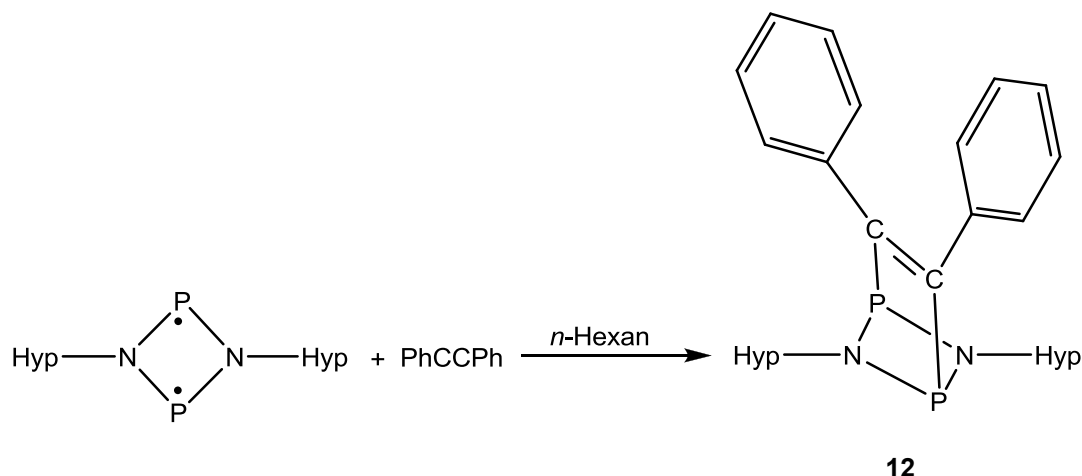


**Abbildung 34.** Umsetzung des Biradikaloids **1** mit Acetonitril in *n*-Hexan unter Bildung von **11**.

Die Kopplungskonstante lag mit  $31$  Hz im typischen Bereich für eine  $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P})$  Kopplung. Es gelang leider nicht die reine Verbindung **11** zu isolieren.

### 3.3.4 Addition von Tolan

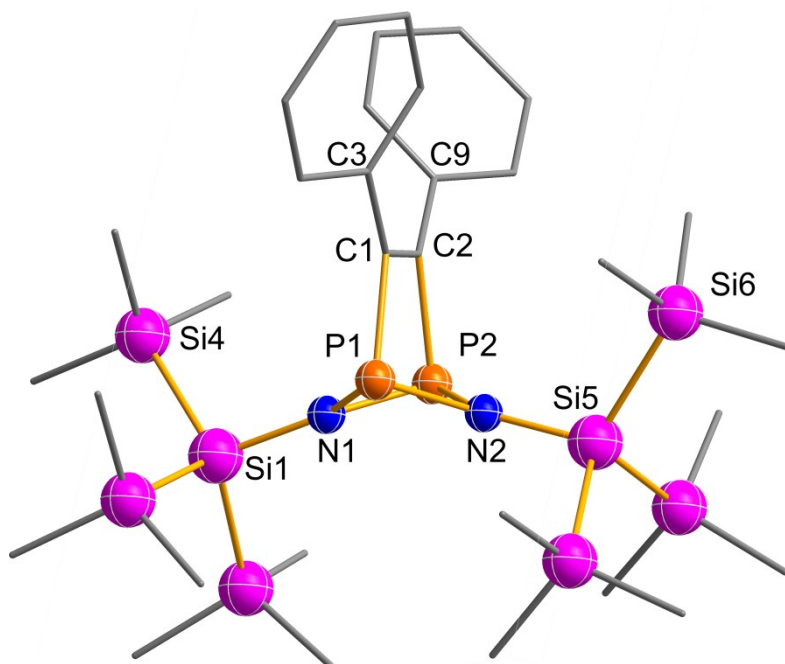
Als weiteres Beispiel für die Addition von Molekülen mit Dreifachbindungen an das Biradikaloid **1** wurde die Umsetzung mit Tolan gewählt (Abbildung 35).



**Abbildung 35.** Addition von Tolan unter der Bildung von **12**.

Beide Edukte wurden zusammen in einigen Millilitern *n*-Hexan gelöst, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von pink zu orange und anschließend gelb verfärbte. Das Lösungsmittel wurde fast vollständig entfernt. Das Produkt **12** kristallisierte direkt aus der gesättigten Reaktionslösung bei einer Temperatur von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Mutterlauge wurde mittels einer Spritze von dem gelben kristallinen Feststoff entfernt und so die reine Verbindung **12** isoliert. Versuche, die Kristalle zu vermessen, gestalteten sich als schwierig. Aufgrund der nicht ausreichenden Kristallqualität konnte kein auswertbarer Datensatz bei der Messung gewonnen werden. Es wurde versucht, die Verbindung **12** unter schonenderen Bedingungen zu kristallisieren, etwa bei einer Temperatur von  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Kühlschrank. Weiterhin wurde versucht, das Lösungsmittel etwas zu entfernen, bis sich etwas kristallines Produkt gebildet hatte. Dieses Produkt wurde wieder gelöst in der Wärme, was durch sehr langsames Abkühlen der gesättigten Lösung gut messbare Kristalle bilden sollte. Die Verwendung anderer Lösungsmittel wie zum Beispiel Toluol oder Benzol zur Kristallisation zeigten keinen Erfolg. Es war bis jetzt nicht möglich, geeignete Kristalle des Produkts **12** mit einem auswertbaren Datensatz für die Auswertung der Einkristallstrukturanalyse zu gewinnen. Es zeigte sich bei den Messungen der Verbindung, dass es zu einer Zersetzung der Kristalle kam. Das Aufsetzen bei Tieftemperatur lieferte auch keinen guten Datensatz. Vermutlich kristallisierte bei der Verbindung **12** Lösungsmittel mit in die Zelle ein. Die gelben Kristalle von **12** trübten sich unter dem Argonstrom bei der Probenentnahme sofort ein und es kam zum Zerfall der gebildeten Kristalle zu winzig kleinen Nadeln, was unter dem Mikroskop beobachtet werden konnte.

Es konnte aber zweifelsfrei durch weitere analytische Untersuchungen des Produkts festgestellt werden, dass es sich bei dem kristallinen Produkt um die Verbindung **12** handelte.

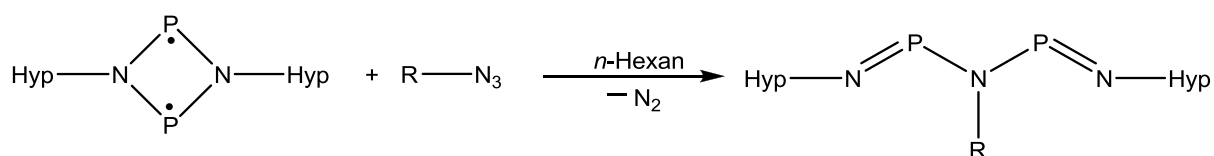


**Abbildung 36.** Ball-and-Stick-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **12**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

Die gefundenen Werte der Elementaranalyse stimmten mit den berechneten Werten sehr gut überein. Die Zersetzungstemperatur lag mit 153 °C deutlich unter dem Wert der analogen Terphenylspezies ( $T_{\text{Zer.}} = 256 \text{ °C}$ ).<sup>[54]</sup> Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum war ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 288 ppm zu erkennen. Es lag im typischen Bereich für dreifach koordinierten Phosphor und kann zweifelsfrei dem Produkt **12** zugeordnet werden. Im Vergleich mit der analogen Terphenylspezies  $[\text{P}(\mu\text{-Nter})]_2[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$  lag das Signal der Verbindung **12** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum um 42 ppm tieffeldverschoben.<sup>[54]</sup> Vergleicht man diese Abweichung mit den Abweichungen der chemischen Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Produkte **9** und **10**, lag diese in demselben Bereich. Es wurde keine Kopplung zwischen den beiden Phosphorkernen beobachtet. Sie besaßen die gleiche chemische Verschiebung, was auf die Dynamik der beiden rotierenden Phenylringe zurückzuführen war. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Reaktion war daher sehr hoch. Die Umsetzung von **1** mit Tolan konnte nach wenigen Sekunden beendet werden.

### 3.4 Umsetzung des Biradikaloids **1** mit verschiedenen organischen Aziden unter Bildung neuer Triaza-diphospha-pentadiene

Aufgrund ihrer vielseitigen Einsetzbarkeit und ihrer hohen Energie erweckten organische Azide großes Interesse in der Chemie.<sup>[93–95]</sup> Sie spielten eine große Rolle in der Acyl-, Alky- und Arylchemie bei unterschiedlichen Cycloadditionsreaktionen. Industrielle Anwendungen von organischen Aziden fanden sich bei der Synthese von Triazolen und Tetrazolen, als Treibmittel und sogar als funktionelle Gruppe bei der Herstellung von Medikamenten.<sup>[96]</sup> 1919 entdeckten Staudinger und Meyer, wie sich mit Hilfe von organischen Aziden unter der Abspaltung von molekularem Stickstoff primäre Amine gewinnen lassen, und das unter sehr milden Bedingungen.<sup>[97]</sup> Durch die Umsetzung verschiedener organischer Azide mit dem Biradikaloid **1** konnten weitere Vertreter aus der Gruppe der 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadiene unter Abspaltung von N<sub>2</sub> gewonnen werden (Abbildung 37).



**Abbildung 37.** Allgemeiner Staudinger Mechanismus unter Bildung verschiedener Pentadiene.

2015 wurde die Gruppe der 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadiene durch die Umsetzung des terphenylstabilisierten Biradikaloids [P( $\mu$ -NTer)]<sub>2</sub> mit Mesitylazid (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) um ein weiteres Produkt erweitert.<sup>[22]</sup>

Weitere Umsetzungen mit organischen Aziden zeigten Erfolg, jedoch konnten die Produkt nicht isoliert werden. 1990 gelang der Gruppe um Niecke *et al.* erstmals die Isolierung dieser Substanzklasse auf einem anderen Syntheseweg.<sup>[98–100]</sup> Da die Hypersilylgruppe einen kleineren Kegelwinkel als die Terphenylgruppe aufwies, sollte es vielleicht möglich sein, weitere Triaza-diphospha-pentadiene zu synthetisieren und zu isolieren.<sup>[9]</sup>

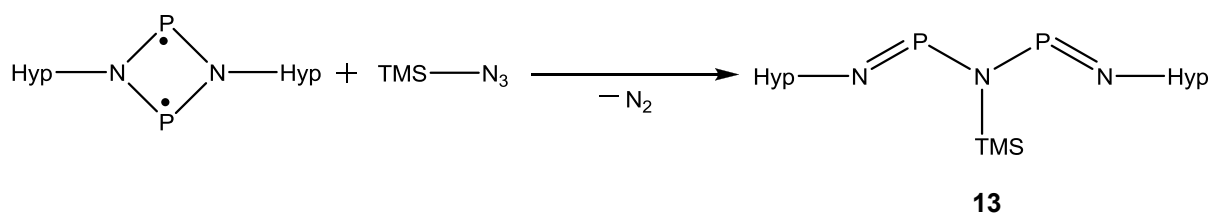
Als Edukte für die Umsetzungen mit **1** dienten TMS-, Mesityl-, Dipp-, Supermesityl-, Trityl- und Terphenylazid. Aufgrund der verschiedenen Kegelwinkel dieser sterisch anspruchsvollen Gruppen am Azid (Tabelle 3) wurden bei den Reaktionen mit **1** unterschiedliche Produkte erwartet.

**Tabelle 3.** Zusammenfassung der Produkte bei der Umsetzung von **1** mit verschiedenen organischen Aziden (R = Substituent) in Abhängigkeit des jeweiligen Kegelwinkel  $\Theta_{\max}$  des Rest R.<sup>[9]</sup>

R	TMS	Mes	Dipp	Mes*	Trityl	Ter
$d(X-N)$ [Å] <sup>[a]</sup>	1.85	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45
$\Theta_{\max}$ [°]	142	220	223	251	216	232
Produkt	Pentadien (symmetrisch)	-	Pentadien (symmetrisch)	Diaza- Phosphetidin	Pentadien (symmetrisch)	Pentadien (terminal)

<sup>[a]</sup> X = Si bei TMS und C bei Mes, Dipp, Mes\*, Trityl, Ter

Zunächst wurde Trimethylsilylazid mit **1** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten war im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur das Signal des Edukts **1** zu erkennen. Die Reaktionslösung wurde daraufhin weiter bei Raumtemperatur gerührt, nach 4.5 Stunden wurden neben dem Signal für das Edukt **1** drei weitere Signale beobachtet, die dem  $\beta$ -Isomer **3** zugeordnet werden konnten. Da die Dimerisierung des Biradikaloids **1** durch eine Verlängerung der Reaktionszeit oder eine Erhöhung der Reaktionstemperatur katalysiert wurde, war es nicht möglich, die Reaktion mit dem Azid auf diese Weise zu beeinflussen. Es wurde also versucht, die Reaktion ohne Lösungsmittel durchzuführen, da die Löslichkeit von **1** in TMS-Azid sehr gut war. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt und es war sofort bei der Zugabe des Azids eine Entfärbung der Lösung zu beobachten. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wies sehr viele Signale im Bereich um 100 bis 260 ppm auf. Es handelte sich bei dem Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 250 ppm um das gewünschte 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadien. Quantenchemische Berechnungen des Produkts (siehe Anhang 5.1) bestätigten die Bildung von **13** (Abbildung 38).



**Abbildung 38.** Umsetzung von **1** mit TMS-N<sub>3</sub> unter der Bildung von **13**.

Es war nicht möglich, Kristalle aus der gesättigten Reaktionslösung zu erhalten. Durch Umkristallisation oder Extraktion konnten die verschiedenen Produkte nicht voneinander getrennt werden. Weitere analytische Methoden zur Identifizierung des Pentadiens wurden daher nicht verfolgt. Anhand von quantenchemischen Berechnungen der beiden möglichen Pentadiene (symmetrische Stellung der TMS-Gruppe oder terminale Stellung der TMS-Gruppe) konnte zweifelsfrei gesagt werden, dass es sich bei dem entstandenen Produkt **13** um

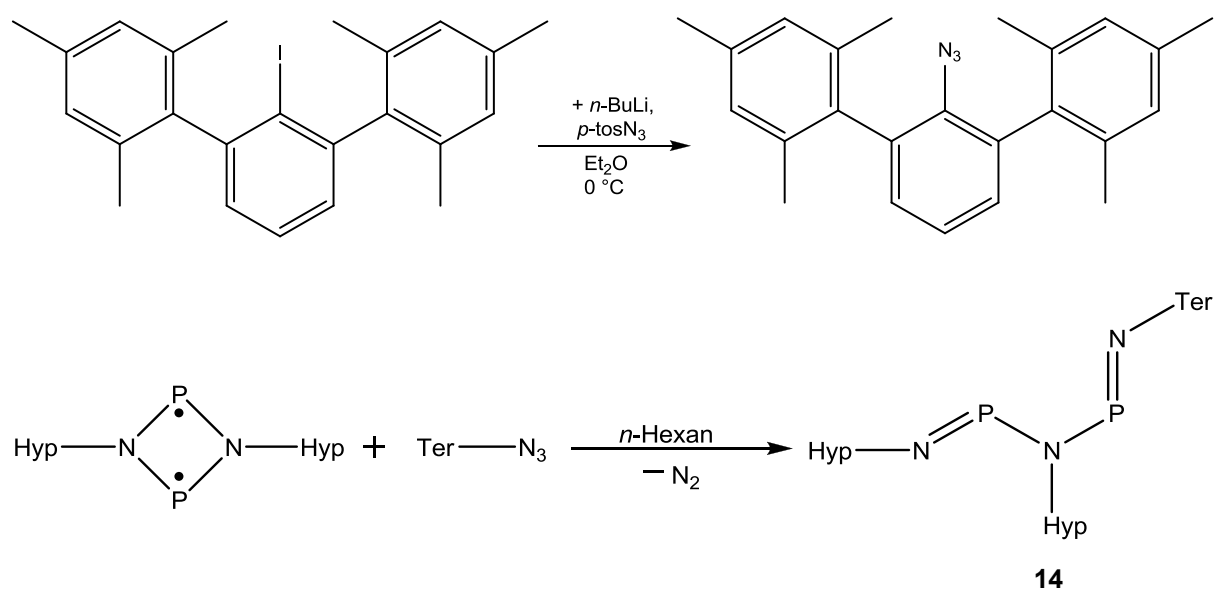
das symmetrische Pentadien handelte. Das in Abbildung 38 dargestellte Produkt **13** lag mit einem Wert von  $\Delta G^\circ = 4.2 \text{ kJ/mol}$  energetisch unter dem Wert für das terminale Produkt (Tabelle 9, Abschnitt 5.1).

Als nächstes wurde Mesitylazid mit dem Biradikaloid **1** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur umgesetzt. Aber auch hier zeigte sich nach Beendigung der Reaktion eine sehr große Vielfalt an Reaktionsprodukten. Die Signale lagen alle in einem Bereich um 0 - 160 ppm verteilt. Es war weder durch Kristallisation, noch durch andere Aufarbeitung möglich, ein Produkt zu isolieren. Es schien nicht zu der Bildung des gewünschten Pentadiens gekommen zu sein, da in dem erwarteten Bereich um 200 bis 350 ppm kein Signal zu finden war. Das Lösungsmittel wirkte sich bei dieser Reaktion nicht problematisch auf die Dimerisierung von **1** aus, da die Reaktion sehr schnell ablief. Weiterhin war während der Reaktion keine Bildung von Bläschen in der Lösung zu erkennen, was auf eine Entstehung von  $\text{N}_2$  hingedeutet hätte. Die Reaktion wurde viermal wiederholt aber es gelang nicht ein Produkt zu isolieren.

### **3.4.1 Synthese neuer 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadiene mit sterisch anspruchsvoll substituierten Aziden**

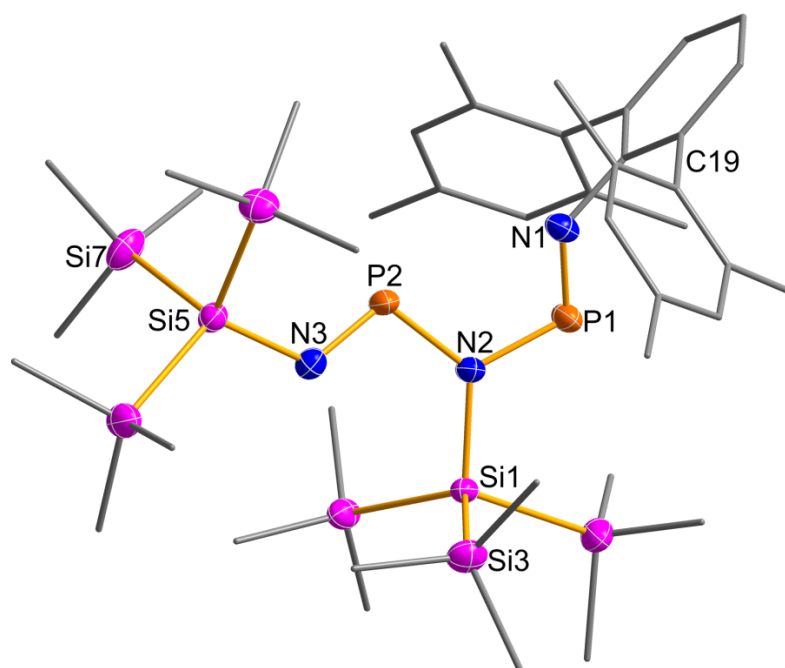
Aufgrund des großen Kegelwinkels der Terphenylgruppe von  $232^\circ$  konnte das Triaza-diphospha-pentadien ausreichend kinetisch stabilisiert werden bei der Umsetzung von **1** mit Terphenylazid (Tabelle 3, Abbildung 39).<sup>[9]</sup> Terphenylazid konnte problemlos aus Terphenyliodid und *p*-Tosylazid analog zu einer Vorschrift von Fabian Reiß hergestellt werden (Abbildung 39 oben).<sup>[14]</sup>

Beide Edukte wurden in *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 39 unten). Die Reaktionslösung färbte sich sofort von pink über orange hin zu einem tiefen rot.



**Abbildung 39.** Oben: Synthese des Terphenylazids.<sup>[14]</sup> Unten: Umsetzung von **1** mit Terphenylazid unter der Bildung von **14**.

Eine Gasentwicklung war während der Reaktion in der Lösung deutlich erkennbar. Durch das Einengen der Reaktionslösung konnten bei Raumtemperatur nach nur 12 Stunden dunkel rote Kristalle der Verbindung **14** gewonnen werden. Die Einkristallstrukturanalyse bestätigte die Existenz des unsymmetrischen Produkts **14** (Abbildung 40). Das 1,3,5-Triaza-2,4-diphosphapentadien war hydrolyseempfindlich und zersetzte sich sofort unter dem Einfluss von Sauerstoff oder Wasser. Unter einer stetigen Argonatmosphäre war das Produkt bei Raumtemperatur sehr stabil und lange lagerbar.



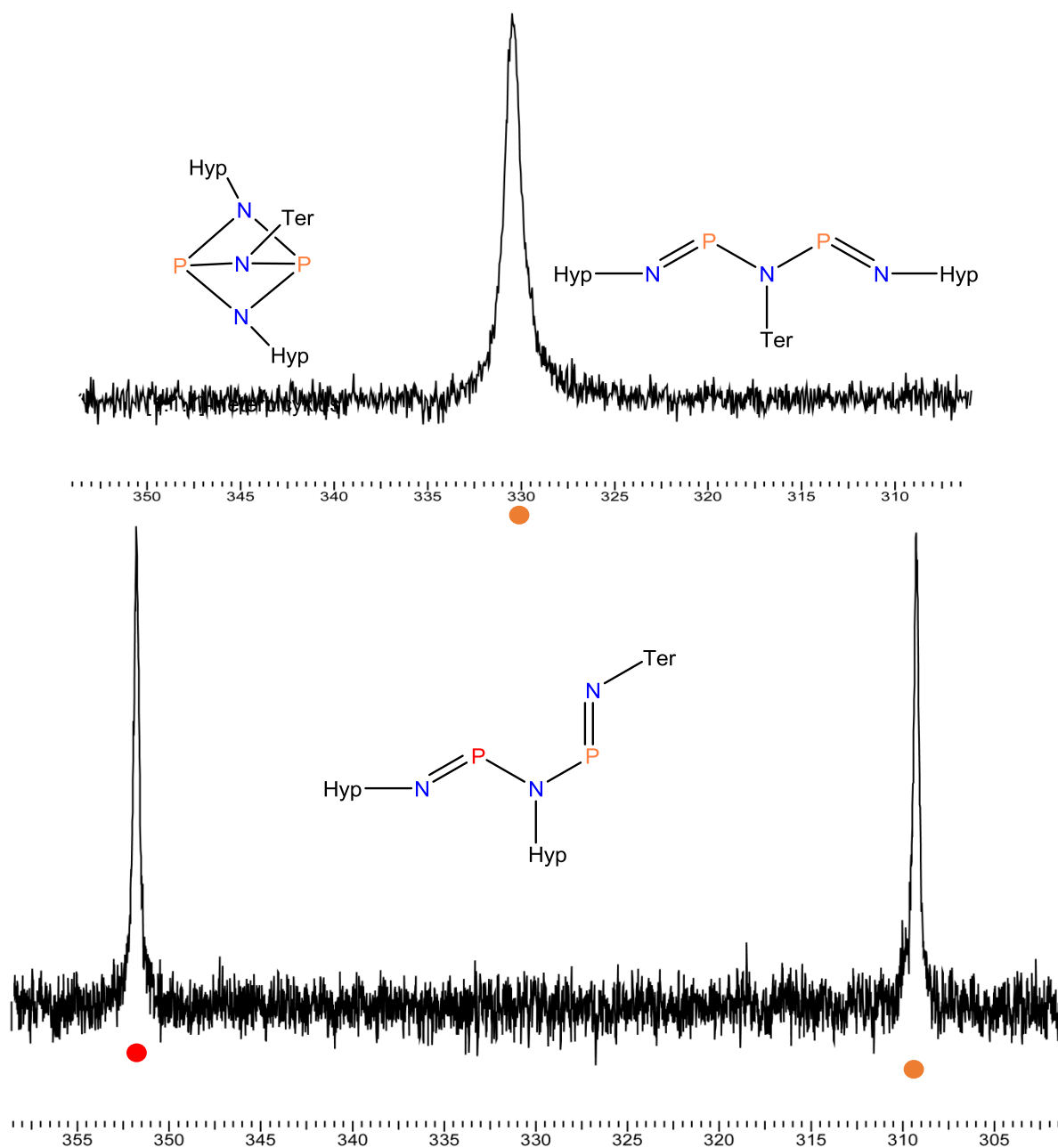
**Abbildung 40.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **14**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.553(2), P1–N2 1.676(2), P2–N2 1.717(2), P2–N3 1.549(3), N1–C19 1.411(3), N2–Si1 1.829(2), N3–Si5 1.777(3), Si1–Si3 2.353(2), Si5–Si7 2.359(2), N3–Si5–Si7 109.51(6), N1–P1–N2 105.02(9), N3–P2–N2 107.4(1), P1–N2–P2 116.06(1), C19–P1–N1 122.91(2), P2–N2–Si1 126.23(9), P2–N3–Si5 120.86(1), N1–P1–N2–P2 22.01(2), N3–P2–N2–P1 –165.84(1), N2–P1–N1–C19 –169.9(2), N1–P1–N2–Si1 –161.84(1), N2–P2–N3–Si5 176.47(1).

Die Verbindungsklasse der 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadiene war bereits seit 1990 bekannt durch die Arbeiten der Gruppe um Niecke *et al.* in der Veröffentlichung über die Synthese des ersten 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadiens. Es fehlte jedoch in der damaligen Veröffentlichung eine zugehörige Kristallstruktur der Verbindung.<sup>[98]</sup> In einer späteren Arbeit dieser Gruppe gelang es Ihnen dann, eine Struktur der Verbindung zu erhalten und weitere Produkte dieser Verbindungsklasse zu synthetisieren.<sup>[99]</sup>

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Verbindung **14** wies bei Raumtemperatur nur ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 329.8 ppm auf. Dieses Signal war sehr breit, was auf ein dynamisches Verhalten der Verbindung in Lösung hinwies. Obwohl die Phosphorkerne weder chemisch noch magnetisch äquivalent waren aufgrund der terminalen Stellung der Terphenylgruppe, kam es in Lösung bei Raumtemperatur zu einer Äquivalenz der beiden einzelnen Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum für die Verbindung **14**. Es bildete sich intermediär wieder der [1.1.1]-Heterobicyklus, welcher in Lösung zwei P–N-Bindungen so spaltet, dass sich das symmetrische Produkt in Lösung bei Raumtemperatur bildete (Abbildung 41). Die dynamischen Phänomene dieser Pentadiene wurden schon 1990 von Niecke *et al.* untersucht.<sup>[98]</sup> Es wurde damals herausgefunden, dass durch Verringerung der Temperatur in Lösung die Dynamik herabgesetzt werden konnte. Versuche die Verbindung **14** in Lösung bei



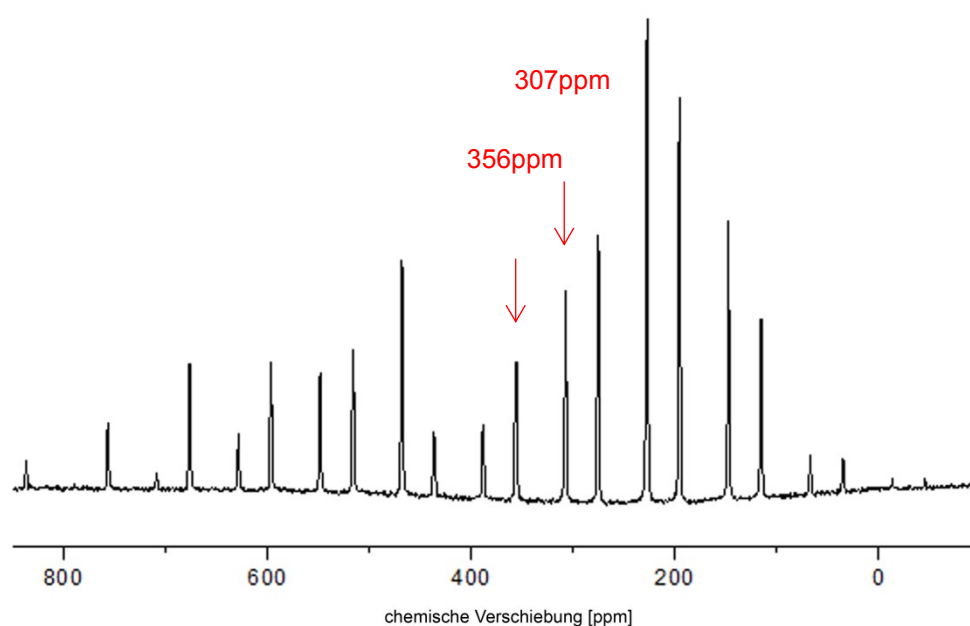
etwa  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zu untersuchen, zeigten den selbigen Effekt wie bereits von Niecke *et al.* beschrieben. Es kam im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu einer Trennung des breiten Signals bei 329.8 ppm um 21 ppm hoch- und tieffeldverschoben in einem Verhältnis von 1:1. Es waren deutlich zwei sehr spitze Singulets bei 350 und 308 ppm zu sehen, die beide zu dem unsymmetrischen Pentadien gehörten (Abbildung 41, unten).



**Abbildung 41.** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums der verschiedenen Pentadiene aus der Umsetzung von **1** mit  $\text{Ter-N}_3$  gemessen in einer Toluol-Lösung (extern auf  $\text{C}_6\text{D}_6$  kalibriert) aufgenommen bei 298 K (oben) und bei 200 K (unten).

Je weiter die Temperatur bei der NMR-Messung erhöht wurde, desto breiter und flacher wurden die beiden einzelnen Signale und bei Raumtemperatur war wieder ein sehr breites

Singulett bei 329.8 ppm zu erkennen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kam es bei einer Verringerung der Messtemperatur auch zu einer Aufspaltung des Signals für die Protonen der beiden Hypersilylgruppen. Um die Identität des unsymmetrischen Produkts **14** nicht nur in Lösung bei tiefer Temperatur, sondern auch im Festkörper nachzuweisen, wurde ein  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum der Verbindung angefertigt. Dieses zeigte deutlich die Existenz von zwei unabhängigen Signalen bei einer chemischen Verschiebung von 307 und 356 ppm mit identischem Verhältnis zueinander, bei Addition der zugehörigen Seitenbanden. Die beiden Singuletts entsprachen den gleichen chemischen Verschiebungen der Verbindung **14** wie im Lösungsspektrum bei tiefer Temperatur (Abbildung 42).



**Abbildung 42.** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrums aufgenommen bei 298 K mit den beiden charakteristischen Signalen für die beiden Phosphoratome und den dazugehörigen Seitenbanden.

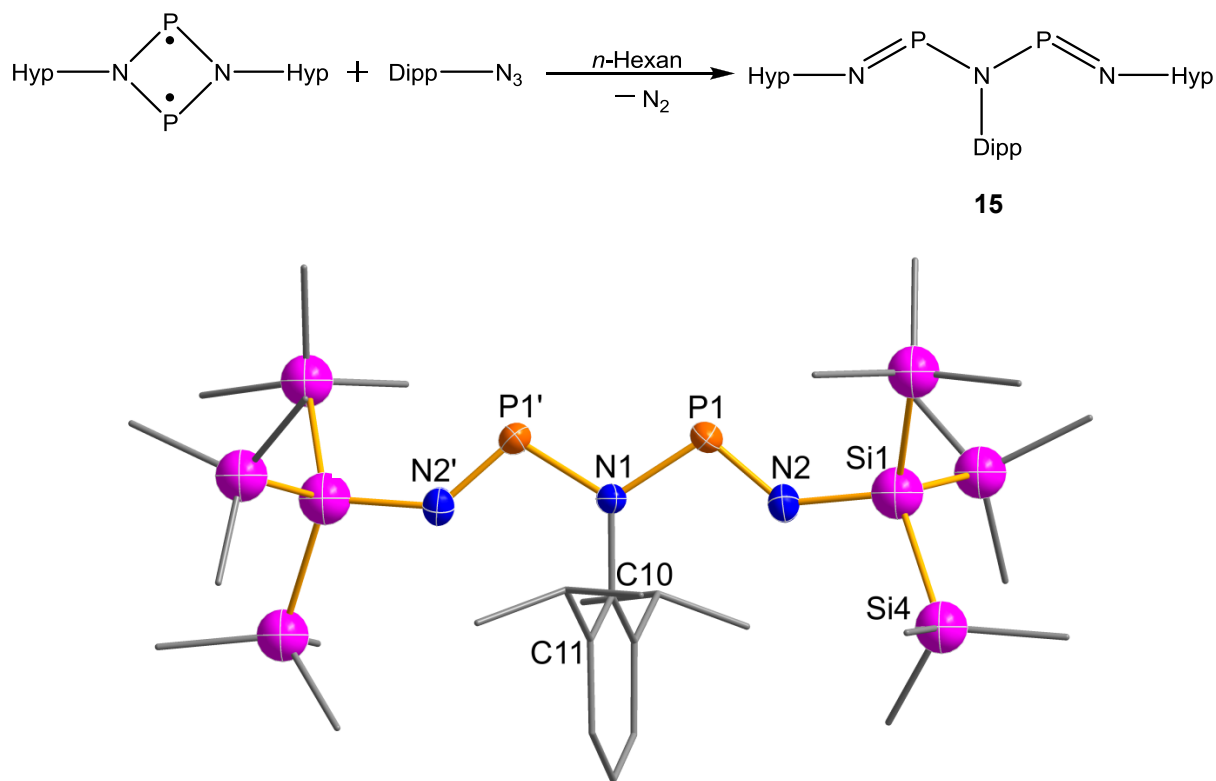
Zur Sicherheit wurde noch ein  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen, welches auch die Existenz von zwei chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Hypersilylgruppen bestätigte. Es konnte zweifelsfrei gesagt werden, dass, obwohl es bei Raumtemperatur im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach der Bildung der symmetrischen Verbindung aussah, es sich bei dem Produkt **14** aber um das unsymmetrische Pentadien im Festkörper handelte.

Die Verbindung **14** lag im Festkörper in der spannungsfreien „*exo-endo S*“-Konformation vor, wie die Verbindung von Niecke *et al.* und das Mes\*-substituierte Pentadien aus der Umsetzung von Mes\*-N<sub>3</sub> mit  $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$ .<sup>[22,98]</sup> In dieser Konformation besaß die sterisch sehr anspruchsvolle Terphenylgruppe den meisten Platz in Bezug zu den beiden Hypersilylgruppen. Die terminale Terphenylgruppe lag dabei orthogonal zur N-P-N-P-N-Ebene wie bei der Verbindung von Niecke.<sup>[98]</sup> Die Abstände der zentralen P-N-Bindungen in

der Verbindung **14** waren etwas kürzer als die einer Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.82 \text{ \AA}$ ) aufgrund der 6-Elektronen-5-Zentren- $\pi$ -Bindung.<sup>[29,98]</sup> Aufgrund des starken sterischen Anspruchs der terminalen Therphenylgruppe in **14** war die P1=N1-Bindung im Vergleich zur P2=N3-Bindung etwas erweitert ( $1.553(2)\text{\AA}$ ,  $1.549(3)\text{\AA}$ ,  $\sum r_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.62 \text{ \AA}$ ).<sup>[29]</sup> Daher war die N1-C19-Bindung auch etwas erweitert ( $1.411(3) \text{ \AA}$ ,  $\sum r_{\text{kov}}(\text{C-N}) = 1.46 \text{ \AA}$ ).<sup>[29]</sup> Im Vergleich zum bekannten Pentadien mit dem Mes\*-Substituenten an allen drei Stickstoffatomen der Verbindung, lagen die Diederwinkel der N-P-N-P-N-Ebene der Verbindung **14** um  $1^\circ$  niedriger.<sup>[22]</sup> Mit einer Zersetzungstemperatur von  $231^\circ\text{C}$  lag die Verbindung **14** über der Zersetzungstemperatur des Biradikaloids **1** und sehr deutlich über den Schmelzpunkten der 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadiene von Niecke *et al.*<sup>[98,99]</sup> Aufgrund der fünf freien Elektronenpaare am Pentadien und der beiden P=N-Doppelbindungen waren diese Produkte geeignete Liganden für die Bildung neuer Koordinationsverbindungen durch die Umsetzung mit Metallcarbonylen. 1992 zeigten schon Niecke *et al.*, dass sich bei der Reaktion des Pentadiens mit Norbonardien-Chromtetracarbonyl und zwei weiteren Metallocarbonylen interessante Koordinationsverbindungen bildeten.<sup>[99]</sup>

Zunächst wurde das Pentadien **14** mit Molybdänhexacarbonyl in Toluol gelöst und die Reaktionslösung auf  $90^\circ\text{C}$  erwärmt, um die Herauslösung von CO zu erleichtern. Als diese Versuche ohne Erfolg blieben, wurde versucht, mittels einer UV-Lampe durch Bestrahlung das Entfernen der beiden Carbonylgruppen zu beschleunigen. Jedoch blieb diese Reaktion auch erfolglos. Es konnte lediglich das Edukt **14** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum identifiziert werden. Umsetzungen von **14** mit Di-Eisennonacarbonyl in Toluol bei Raumtemperatur und bei  $120^\circ\text{C}$  zeigten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur das Signal des Eduktes **14** bei  $329.8 \text{ ppm}$ . Aufgrund der erfolgreichen Umsetzung mit den Pentadienen 1992 von Niecke *et al.*, durch den Einsatz der Norbonardien-Metallocarbonyle, wurde das Norbonardien-Molybdäntetracarbonyl nach der Vorschrift von Darensbourg *et al.* hergestellt.<sup>[99,101]</sup> Die Umsetzung des Norbonardien-Metallkomplexes mit **14** erfolgte in Toluol bei Raumtemperatur und bei  $60^\circ\text{C}$ . Die Reaktionslösungen wurden über mehrere Tage gerührt. Bei beiden Versuchen konnte nur das Edukt **14** rekristallisiert werden.

Als nächstes Azid wurde das 2,6-Diisopropylazid mit dem Biradikaloid **1** umgesetzt. Bei der Reaktion von **1** mit dem Azid in *n*-Hexan kam es zu einer Gasentwicklung in der Reaktionslösung und zur Bildung des symmetrischen 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadiens (**15**, Abbildung 43).

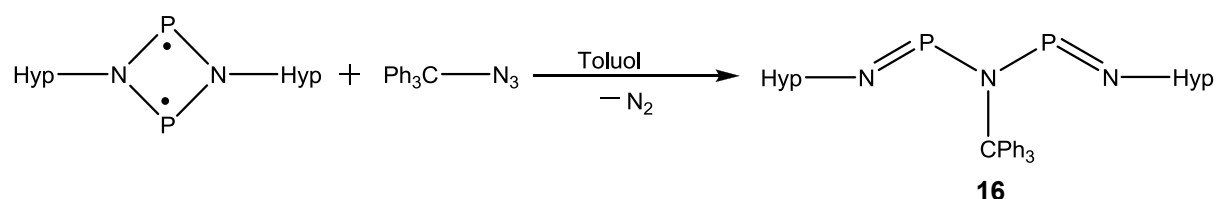


**Abbildung 43.** Oben: Umsetzung von **1** mit Dippazid in *n*-Hexan unter der Bildung von **15**. Unten: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **15**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.710(2), P1–N2 1.531(2), N1–C10 1.449(2), N2–Si1 1.751(2), Si1–Si4 2.348(2), N2–P1–N1 107.16(7), C10–N1–P1 122.05(5), P1–N1–P1' 115.89(1), P1–N2–Si1 134.49(8), C11–C10–N1 118.76(1), N2–P1–N1–C10 0.72(6), N2–P1–N1–P1' –179.28(6), N1–P1–N2–Si1 –173.25(9).

Da es sich bei dem Produkt um das symmetrische Pentadien handelte, war im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur ein Singulett für beide Phosphoratome bei einer chemischen Verschiebung von 301.3 ppm zu finden. Das Signal lag im gleichen Bereich wie das  $^{31}\text{P}$ -Signal der Verbindung **14**. Mit einem Zersetzungspunkt von 122 °C lag es deutlich unter dem Wert der Mes\*-substituierten Terphenylspezies aber in dem typischen Bereich für die von Niecke *et al.* charakterisierten Pentadiene.<sup>[22,99]</sup> Das Produkt **15** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die P–N-Abstände lagen mit P1–N2 = 1.53 Å und P1–N1 = 1.71 Å im ähnlichen Bereich wie bei der Verbindung **14**. Der N1–C10-Abstand lag mit 1.449(2) Å im Bereich einer N–C-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{C}–\text{N}) = 1.46 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Die zentrale Diisopropylphenylgruppe des Pentadiens stand orthogonal zu der N–P–N–P–N-Ebene im Vergleich zu den beiden terminalen Hypersilylgruppen [ $\angle_{\text{Tor.}}(\text{N1–P1–N2–P1'–N1}) = 90.0^\circ$ ].

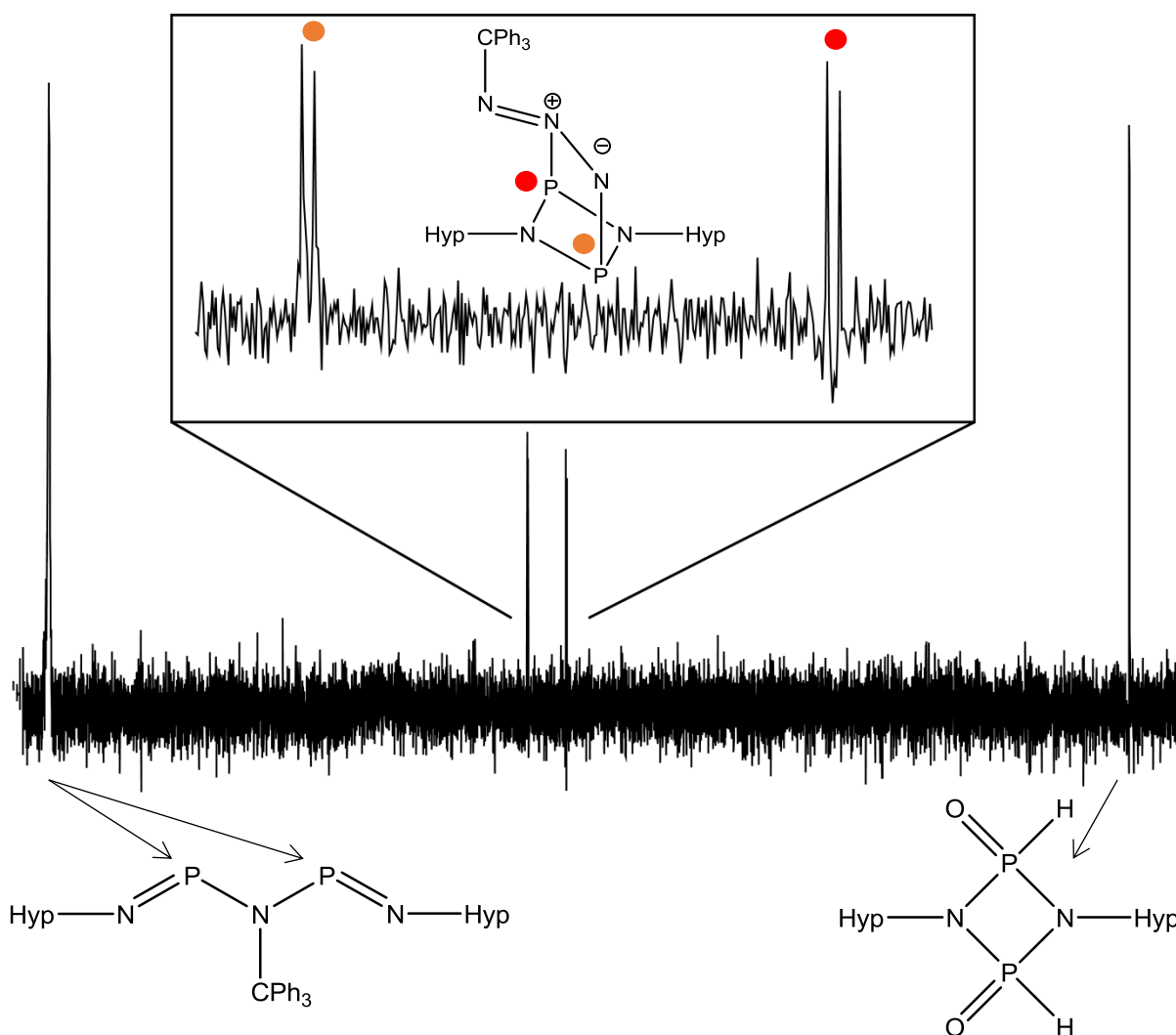
Si1) =  $-173.25(9)^\circ$ ]. Aufgrund der Abstoßung zwischen den Methylgruppen der Hyp-Reste und den zwei *Diisopropyl*gruppen des Phenylrings kam es zu dieser orthogonalen Stellung des Phenylrings zur  $P_2N_3$ -Ebene des Pentadiens **15**. Dadurch besaßen die zwei *Diisopropyl*gruppen den größtmöglichen Abstand zu den Methylgruppen der Hyp-Reste. Der Si1–N2-Abstand von **15** (1.751(2) Å) war im Vergleich zu dem Si1–N2-Abstand von **14** (1.829(2) Å) stark verkürzt aufgrund der sterisch günstigeren Position der kleineren Dipp-Gruppe (Tabelle 3) in dem Molekül **15**.

Im Gegensatz zu den beiden eben beschriebenen Reaktionen kam es bei der folgenden Umsetzung des Biradikaloids **1** mit Tritylazid zu Problemen bei der Reaktionsführung und bei der Isolierung des Produkts. Die in Abbildung 44 dargestellte Reaktion wurde in Toluol durchgeführt, da die Löslichkeit von Tritylazid in *n*-Hexan stark begrenzt war.



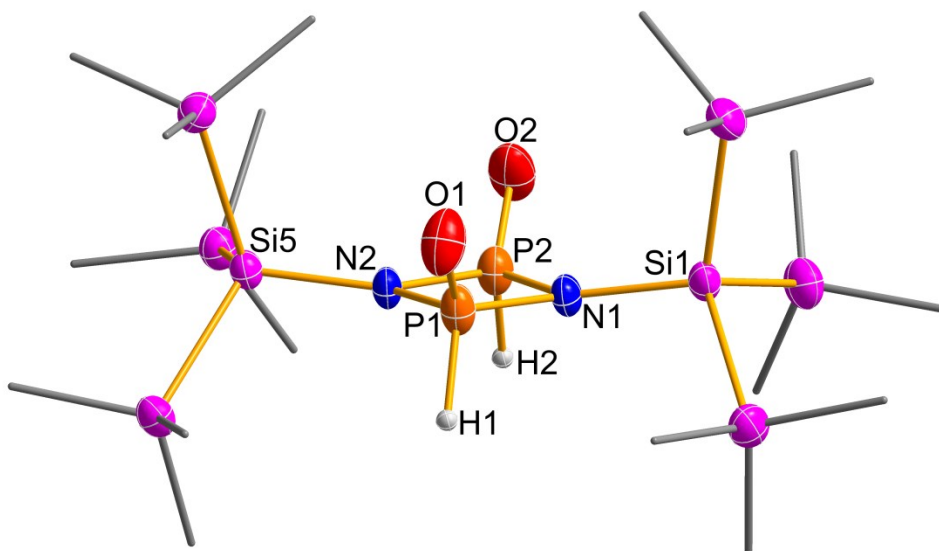
**Abbildung 44.** Umsetzung von **1** mit Tritylazid in Toluol unter Bildung von **16**.

Bei der Zugabe des Toluols wurde die Lösung stark gerührt, um alle Edukte zu lösen. Die Reaktionslösung färbte sich langsam von pink nach orange und anschließend sofort gelb. Es kam am Anfang der Reaktion zu einer Gasentwicklung, was darauf hindeutete, dass während der Reaktion  $N_2$  frei wurde. Die Reaktionslösung wurde eingeeengt und zur Kristallisation bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung waren mehrere Signale zu sehen, darunter drei Hauptprodukte, ein breites Singulett bei 340 ppm, ein Doppel-Duplett bei 184.9 und 172.5 ppm und ein zweites Singulett bei  $-10.1$  ppm (Abbildung 45).



**Abbildung 45.** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung bei der Umsetzung von **1** mit Tritylazid aufgenommen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die Existenz des breiten Signals bei 340 ppm sprach wieder für eine deutliche Dynamik des Produkts **16** zwischen den unterschiedlichen Positionen der Tritylgruppe im Pentadien wie bei Verbindung **14**. Das thermodynamisch stabilere Produkt in der Gasphase war jedoch das symmetrische Pentadien (Abbildung 44), was anhand von quantenchemischen Rechnungen bewiesen wurde ( $\Delta G^\circ = 26.78 \text{ kJ/mol}$ , siehe Abschnitt 5.1.). Die Verschiebung des letzten Signals lag stark im Hochfeld, was auf eine formale Oxidationsstufe der Phosphoratome von +V hinwies. Die Aufnahme eines gekoppelten  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte an der Stelle bei  $-10 \text{ ppm}$  ein Duplett, was für eine Kopplung der Phosphoratome mit addiertem Wasserstoff sprach. Diese Vermutung wurde anhand der Einkristallstrukturanalyse der sich in einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei  $-40^\circ\text{C}$  gebildeten farblosen Kristalle des Nebenprodukts bestätigt (Abbildung 46).



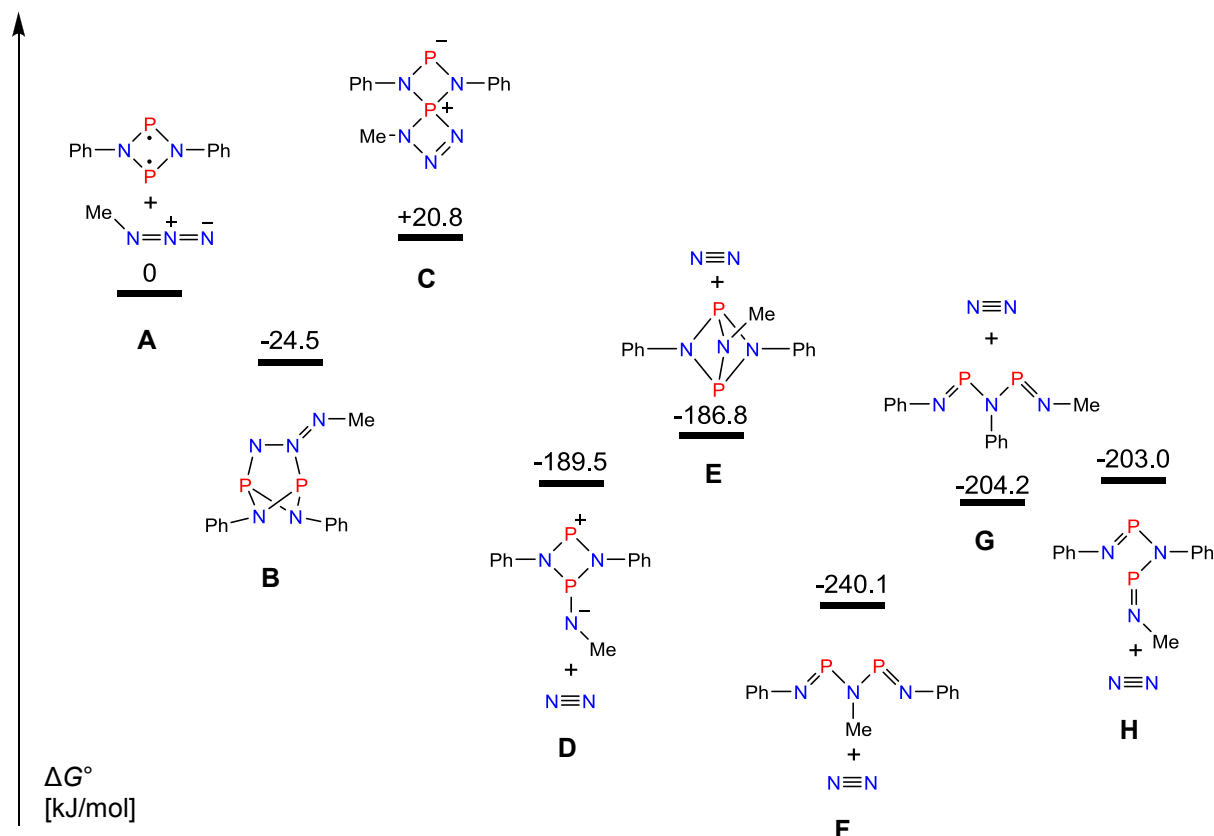
**Abbildung 46.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Nebenproduktes aus der Umsetzung von **1** mit Tritylazid. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

Es wurde zunächst vermutet, dass der Sauerstoff und der Wasserstoff aus dem Lösungsmittel stammten. Das Toluol wurde deshalb hinreichend untersucht, frisch destilliert und über aktivierten Molsieben getrocknet. Weitere Umsetzungen mit dem so getrockneten Toluol zeigten jedoch immer wieder die vermehrte Bildung dieser oxidierten Verbindung (Abbildung 46). Als nächstes wurde das Tritylazid näher untersucht. Aufgrund der Herstellung des Tritylazids aus Tritylbromid und Natriumazid in Acetonitril, hätte es möglich sein können, dass bei der Synthese Tritylhydroxid entstanden ist, welches mit auskristallisiert und anschließend bei der Reaktion mit **1** umgesetzt wurde.<sup>[102]</sup> Das Raman- und IR-Spektrum des Tritylazids zeigten jedoch keine OH-Schwingung. Die Einkristallstrukturanalyse des Eduktes gab ebenfalls keinen Hinweis auf das vermutete Hydroxid. Es gelang nicht, die Bildung dieses störenden Additionsprodukts zu unterdrücken oder es aus der Reaktionslösung zu entfernen, da es das Hauptprodukt der Reaktion darstellte.

Bei näherer Betrachtung der Produktsignale aus der Umsetzung mit Tritylazid fiel auf, dass es sich bei den beiden Dupletts bei 184 und 172 ppm um ein Intermediat, den [2.1.1]-Heterobicyklus handeln musste (Abbildung 45).

Auf der Grundlage der Berechnungen von Alexander Hinz aus seiner Promotionsarbeit zu dieser Art der Umsetzung (Abbildung 47) konnte gesagt werden, dass es zwei unterschiedliche Angriffe der Azide am Biradikaloid gab, den Angriff der  $\gamma$ - und  $\beta$ -Stickstoffatome an jeweils einem Phosphoratom des Biradikaloids (Abbildung 47, Molekül **B**). Bei diesem Angriff kam es zur Bildung eines [2.1.1]-Heterobicyklus. Bei dem zweiten Molekül **C** kam es zu einem Angriff der beiden  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Stickstoffatome des Azids

gleichermaßen an einem Phosphoratom des Biradikaloids. Das intermediär gebildete Molekül **C** liegt energetisch über dem Molekül **B** (Abbildung 47). Diese beiden Angriffe waren dabei abhängig vom sterischen Anspruch, der Größe des Kegelwinkels  $\theta_{\max}$ , des organischen Substituenten am  $\alpha$ -Stickstoff des Azids.<sup>[22]</sup>



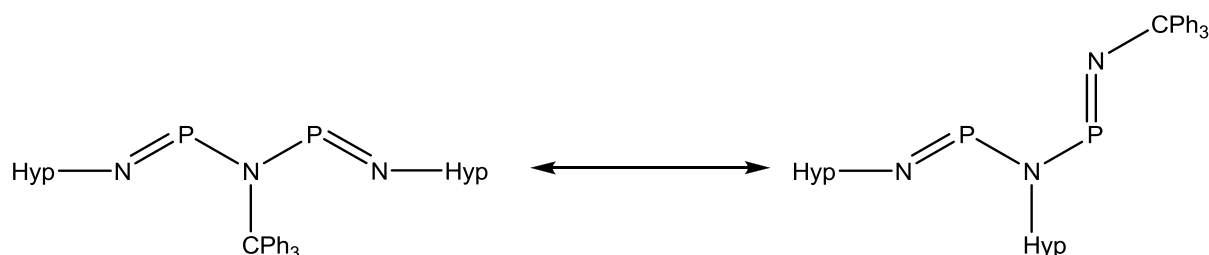
**Abbildung 47.** Abbildung berechneter Intermediate aus der Dissertation von Alexander Hinz<sup>[22]</sup> zur unterschiedlichen Produktbildung der Pentadiene **14**, **15**, **16** und des Phosphetidins **17** durch die Umsetzung von **1** mit verschiedenen organisch substituierten Aziden (Terphenylazid **14**, Dippazid **15**, Tritylazid **16** und Supermesitylazid **17**). Die Energieskala ist auf die Ausgangsstoffe referenziert und nicht maßstabsgetreu.<sup>[22]</sup>

Wegen dieser unterschiedlichen Angriffe der Azide kam es während den Reaktionen von **1** mit den unterschiedlichen organischen Aziden zur Bildung verschiedener Produkte. Bei den bisher betrachteten Reaktionen mit Terphenyl- und Diisopropylphenylazid und den daraus resultierenden Produkten **14** und **15** war der Kegelwinkel der Substituenten R zwar sehr groß, aber er reichte nicht aus um den  $\alpha$ -Stickstoff so stark abzuschirmen, um so einen Angriff dieses  $\alpha$ -Stickstoffatoms am Biradikaloid **1** zu verhindern. Es kam zum Angriff der beiden  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stickstoffatome an **1** ([2.1.1]-Heterobicyclus **C**, Abbildung 47) und anschließend zur Bildung des energetisch tiefer liegenden [1.1.1]-Heterobizyklus (**E**, Abbildung 47) unter  $N_2$  Abspaltung mit je einem Phosphoratom als Brückenkopf.<sup>[22]</sup> Dieser Bicyklus stand unter einer sehr starken Ringspannung und es kam daher zum Bindungsbruch an zwei Stellen und zur Bildung der berechneten Pentadiene (**F-H**, Abbildung 47).<sup>[22]</sup> Bei der Art der



Bindungsspaltung war der sterische Anspruch von R sehr entscheidend (Tabelle 3). Bei der Reaktion von **1** mit Dippazid kam es zur Bildung des symmetrischen Pentadiens **15**, da der Platzbedarf des Rests R (R = Diisopropylphenyl, Tabelle 3) die symmetrische Stellung an Position 3 im Pentadien zuließ (Abbildung 43). Im Gegensatz zum Dipp-Rest besaß die Terphenylgruppe einen größeren Kegelwinkel mit  $232^\circ$  und benötigte daher mehr Platz (Tabelle 3). Es kam dabei auch zur Bildung des [1.1.1]-Heterobicyklus **E**, aber zur Spaltung anderer Bindungen und somit zur Bildung des unsymmetrischen Produkts **14** bei Raumtemperatur im Festkörper (Abbildung 40). Die Terphenylgruppe war am terminalen Stickstoffatom positioniert und es kam zu einer *S*-Konformation des Pentadiens (Abbildung 40).

Bei der Reaktion mit Tritylazid wurde, unterstützt durch quantenchemische Berechnungen (Abschnitt 5.1) herausgefunden, dass es sich bei der Verbindung **16** in der Gasphase um das symmetrische Produkt in Lösung bei Raumtemperatur handelte. Das symmetrische Produkt **16** lag um  $\Delta G^\circ = 26 \text{ kJ/mol}$  energetisch günstiger als das unsymmetrische Produkt **16** mit dem Rest R an der terminalen 5-Position im Pentadien (Abbildung 48, rechts).

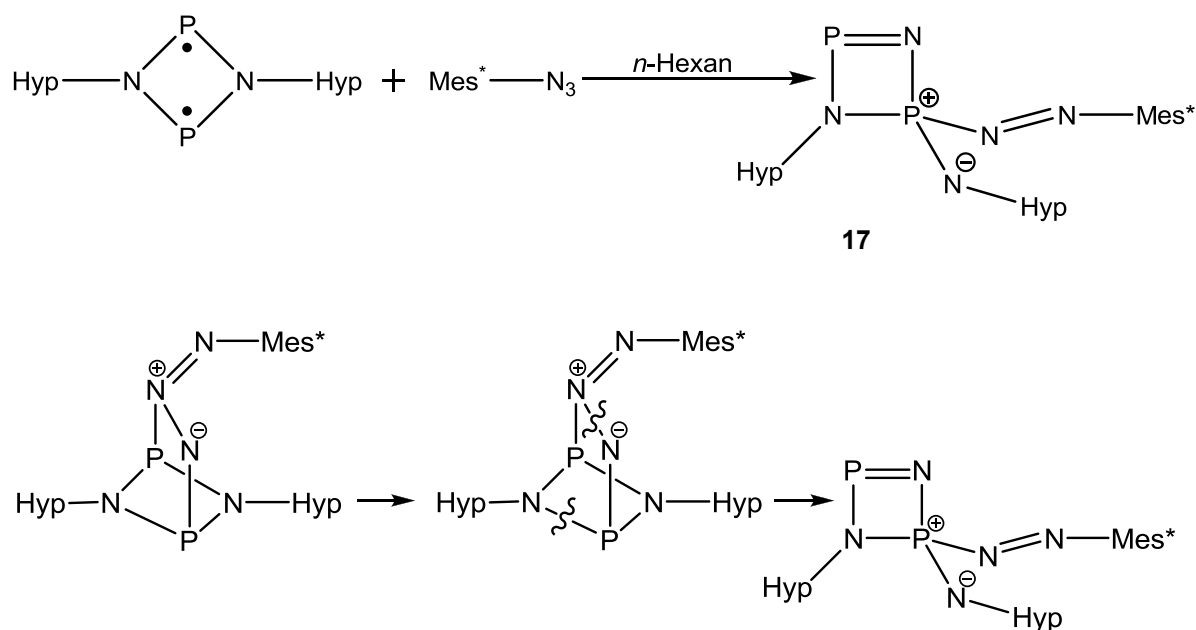


**Abbildung 48.** Links: symmetrisches Pentadien **16**. Rechts: unsymmetrisches Pentadien.

Mit einem Kegelwinkel von  $216^\circ$  benötigte die Tritylgruppe nicht so viel Platz wie die Terphenylgruppe (Tabelle 3). Jedoch waren die drei Phenylringe am zentralen Kohlenstoffatom des Tritylrestes sehr starr angeordnet und besaßen daher keine Möglichkeit einem sterischen Druck durch Drehung oder Biegung auszuweichen, was einen Angriff des  $\alpha$ -Stickstoffatoms nicht möglich machte. Die beiden Doppeldupletts im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Umsetzung mit Tritylazid gehörten zu dem während der Reaktion gebildeten Intermediat (Abbildung 45). Der [2.1.1]-Heterobicyklus besaß durch die Stellung der Tritylgruppe zwei chemisch und magnetisch nicht äquivalente Phosphorkerne, was die Existenz der beiden Dupletts erklärte (Abbildung 45). Die Kopplungskonstante der beiden Dupletts betrug 36 Hz und lag damit im typischen Bereich für eine Kopplung über zwei Bindungen. Anhand von weiteren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der identischen Reaktionslösung war zu erkennen, dass das Signale des Intermediats mit fortlaufender Reaktionszeit immer kleiner

wurde, während das Signal bei 340 ppm vom Integral der Fläche her unverändert blieb. Es erhöhte sich lediglich die Intensität des Signals bei –10 ppm (Abbildung 45).

Der organische Substituent mit dem größten Kegelwinkel von 251° war der Supermesitylrest (Tabelle 3). Durch die beiden *tert*-Butylgruppen an der 2,6-Position des Phenylrings war der  $\alpha$ -Stickstoff sehr gut vor einem Angriff sterisch abgeschirmt. Die Umsetzung mit **1** mit Mes\*–N<sub>3</sub> fand in *n*-Hexan bei Raumtemperatur statt (Abbildung 49).



**Abbildung 49.** Oben: Umsetzung von **1** mit Supermesitylazid unter Bildung von **17**. Unten: Angriff der beiden  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stickstoffatome des Mes\*–Azids an **1**.

Aufgrund der starken Abschirmung des  $\alpha$ -Stickstoffs kam es zu einem Angriff der beiden Stickstoffatome in  $\beta$ - und  $\gamma$ -Position des Azids auf die beiden Phosphoratome der Verbindung **1**. Der so gebildete [2.1.1]-Heterobicyklus hielt dem sterischen Druck nicht stand und es kam zu einer Ringöffnung des ursprünglichen Vierrings des Biradikaloids und gleichzeitig zu der Bildung eines neuen Vierrings, indem der  $\gamma$ -Stickstoff in den Vierring insertierte und der Stickstoff mit der Hypersilylgruppe am Phosphoratom, welches vom  $\beta$ -Stickstoff angegriffen wurde, nach außen wegklappte (Abbildung 49).

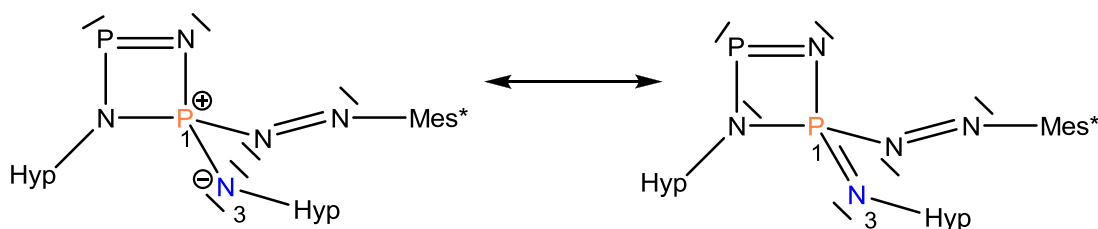
Kristalle der Verbindung **17** wurden innerhalb von ein bis zwei Tagen aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei Raumtemperatur gewonnen. Die Einkristallstrukturanalyse zeigte die Bildung eines neuen *Cyclo*-Diazaphosphetidins (**17**). Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Verbindung **17** zeigte zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von 9.9 und 382.5 ppm an. Bei dem ersten Signal was stark im Hochfeld lag, handelte es sich um den vierfach koordinierten Phosphor P1, während die Verschiebung bei 382.5 ppm im Bereich von dreifach koordiniertem Phosphor lag und damit dem P2-Atom zugeordnet wurde. Die

**Tabelle 4.** Zersetzungspunkte der Produkte **14-17** und des Phosphorbiradikaloids **1** [°C].

<sup>[a]</sup> Produkt **16** nicht rein isoliert

56

Die Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen innerhalb des Vierrings entsprachen alle etwas verkürzten Einfachbindungen mit Werten von 1.69 bis 1.76 Å ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.82 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Die P2=N1-Bindung lag mit einer Länge von 1.61 Å im Bereich einer P-N-Doppelbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.62 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Die exocyclische P1–N3-Bindung wies mit einer Länge von 1.51 Å einen starken Doppelbindungscharakter auf. Die exocyclische P1–N4-Bindung dagegen war mit einem Wert von 1.76 Å die längste P–N-Einfachbindung der Verbindung **17**. Neben der oben in Abbildung 50 dargestellten Lewis-Formel des Produkts **17** konnten anhand der Bindungslängen auch noch eine weitere Lewis-Formel diskutiert werden (Abbildung 51). Mit Hilfe von NBO- und NLMO-Analysen wurde herausgefunden, dass man bei der Verbindung **17** von keiner Hypervalenz am P1 sprechen kann (Abbildung 51, links). Die Lewis-Formel in Abbildung 51 links beschreibt das Produkt **17** am besten.



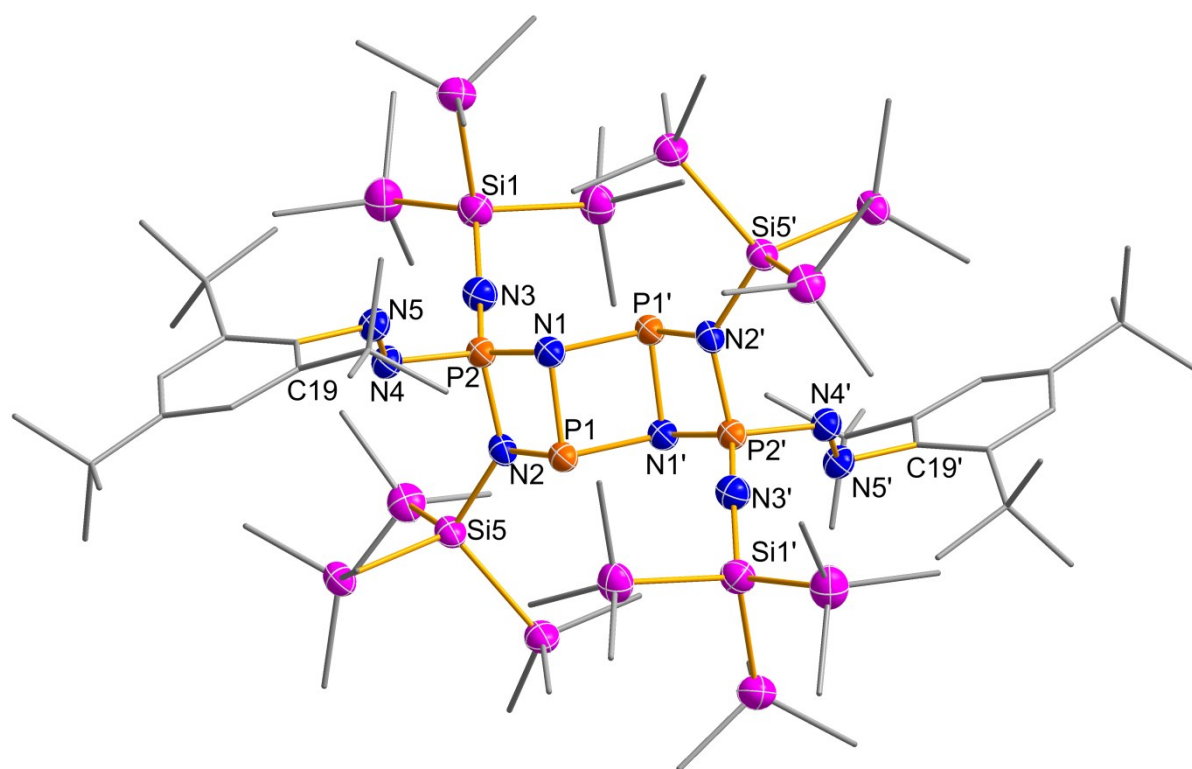
**Abbildung 51.** Denkbare Lewis-Formeln der Verbindung **17**.

Die in Abbildung 51 dargestellte formale  $\sigma$ -Bindung zwischen P1 und N3 besaß eine für die bindingsrelevanten Elektronen Ladungsdichteverteilung von 30 % am P1 und 70 % am N3. Es handelte sich dabei um eine polarisierte Bindung zwischen P1 und N3. Die Elektronendichte war stark am Stickstoff lokalisiert. Allgemein besitzen Lewis-Formeln mit einer Vierbindigkeit am Phosphor das höhere Gewicht, wobei andere Lewis-Formeln dann nur noch eine untergeordnete Rolle spielten (Abbildung 51). Es konnte also gesagt werden, dass bei der Lewisformel der Verbindung **17** keine Hypervalenz diskutiert werden konnte, es handelte sich dabei um eine klassische 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung (Abbildung 51, links).

Zur weiteren Unterstützung der oben beschriebenen Lewis-Formel (Abbildung 51, links) wurde eine NRT-Rechnung der Verbindung **17** durchgeführt. Diese Rechnung zeigte, dass die in Abbildung 51 vorhandene Lewisformel, links, mit den Partialladungen am P1 und N3 die größte Wahrscheinlichkeit besaß.

Der Si5–N2-Abstand lag mit 1.81 Å im Bereich einer Einfachbindung, war aber im Vergleich zu der Länge der Si1–N3-Bindung deutlich gestreckter (Si1–N3 1.74 Å,  $\sum r_{\text{kov}}(\text{Si-N}) = 1.87 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Der Phosphor-Stickstoff-Vierring lag mit einem Torsionswinkel von 3.01(6)° planar vor ( $\alpha_{\text{Tor}} = \text{N1-P1-N2-P2}$ ). Die exocyclische Hypersilylgruppe am N2 lag mit einem

Raumwinkel von  $168.68(13)^\circ$  ( $\text{N1-P1-N2-Si5}$ ) innerhalb der planaren  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ebene. Die zweite Hypersilylgruppe am N3-Atom stand mit einem Diederwinkel von  $142.44(9)^\circ$  ( $\text{P1-N3-Si1}$ ) fast orthogonal zum  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Vierring um dem sterischen Druck ausweichen zu können. Der exozyklische Supermesitylrest befand sich auch orthogonal zur Vierringebene und der Phenylring war um etwa  $90^\circ$  gedreht zur Ebene um der abstoßenden Wechselwirkung zu den drei *tert*-Butylgruppen und den Trimethylsilylgruppen auszuweichen. Neben diesem Hauptprodukt **17** wurde noch eine zweite Spezies mittel Einkristallstrukturanalyse aus der gesättigten *n*-Hexan-Lösung identifiziert. Dabei handelte es sich formal um das Dimer der Verbindung **17** (Abbildung 52).



**Abbildung 52.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **17Dimer**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{P2-N1}$  1.722(2),  $\text{P2-N2}$  1.698(2),  $\text{P2-N3}$  1.509(2),  $\text{P2-N4}$  1.763(2),  $\text{P1} \cdots \text{P2}$  2.548(8),  $\text{P1-N1}$  1.784(2),  $\text{P1-N2}$  1.743(2),  $\text{N4-N5}$  1.254(2),  $\text{N5-C19}$  1.459(3),  $\text{N3-Si1}$  1.736(2),  $\text{N2-Si5}$  1.819(2),  $\text{N3-P2-N2}$  122.95(1),  $\text{N1-P1-N2}$  83.52(8),  $\text{N3-P2-N4}$  111.27(9),  $\text{N2-P2-N4}$  98.88(8),  $\text{N1-P2-N2}$  42.42(6),  $\text{N2-P1-P2}$  41.54(6),  $\text{N1-P2-N4}$  107.88(8),  $\text{P2-N1-P1}$  93.24(8),  $\text{P2-N2-P1}$  95.58(9),  $\text{N5-N4-P2}$  117.15(2),  $\text{N1-P2-N2-P1}$   $-7.36(8)$ ,  $\text{N4-P2-N2-P1}$  100.24(9),  $\text{N1-P2-N2-Si5}$   $-160.01(2)$ ,  $\text{N3-P2-N1-P1}$  135.65(1),  $\text{N2-P2-N1-P1}$   $-7.16(8)$ ,  $\text{P1-P2-N4-N5}$   $-85.37(2)$ ,  $\text{N5-C19-C20-C21}$   $-162.1(2)$ .

Alle Bindungslängen und Winkel des Dimers lagen in einem ähnlichen Bereich wie die der Verbindung **17**. Der ursprüngliche  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Vierring des Monomers war mit einem

Torsionswinkel von  $-7.36^\circ$  leicht verdreht im Vergleich zu dem fast planaren Vierring des Monomers **17** ( $\varphi_{\text{Tor}} \text{ N1-P1-N2-P2} = 3.01(6)^\circ$ ). Das Dimer der Verbindung **17** konnte nicht weiter analytisch untersucht werden, da sich nur vereinzelt sehr kleine Kristalle dieses Produkts in der Lösung befanden und es nicht rein isoliert werden konnte. Untersuchungen zu der Umsetzung von **1** mit der stöchiometrisch doppelten Menge an Supermesitylazid zeigten jedoch keine Bildung des hier dargestellten dimeren Produkts (Abbildung 52).

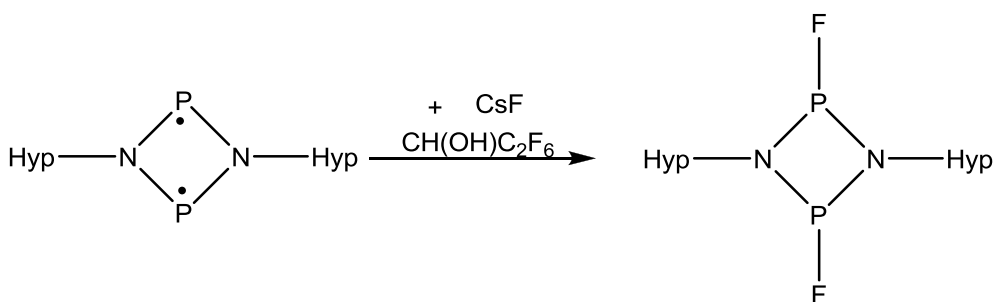
### 3.5 Abspaltung der Hypersilylgruppen vom Biradikaloid **1**

Die Einführung der Hypersilylgruppe in die Biradikaloidchemie unseres Arbeitskreises erfolgte nicht nur wegen der erwarteten höheren Reaktivität, sondern weiterhin auch wegen der besser Löslichkeit der synthetisierten Produkte gegenüber den Terphenylverbindungen. Neben dem großen Interesse der Untersuchung der Reaktivität des Biradikaloids **1** gegenüber kleinen Molekülen im Vergleich zur analogen Terphenylspezies  $[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2$  stand auch die Entfernung der Hypersilylgruppen vom Biradikaloid **1** im Vordergrund, um so ein hoch reaktives nacktes „ $\text{P}_2\text{N}_2^{2-}$ “ zu generieren. Problematisch bei der Reaktion war es, eine selektive Entfernung der gesamten Hypersilylgruppe zu erreichen und nicht nur die Abspaltung einzelner Trimethylsilylgruppen.<sup>[103]</sup> Für die Abspaltung sollte Cäsiumfluorid als Reagenz verwendet werden. CsF fand bereits Anwendung bei der Entfernung von aromatisch gebundenen Trimethylsilylgruppen.<sup>[104,105]</sup>

Cäsiumfluorid war sehr gut in Wasser löslich, aber eher unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan. Das gestaltete die Durchführung der Reaktion schwierig, da Wasser kein geeignetes Lösungsmittel für **1** war. Um die Reaktion in *n*-Hexan durchführen zu können, musste ein weiteres Lösungsmittel hinzugefügt werden, um CsF in Lösung zu bekommen. Es wurde zusätzlich noch Hexafluorisopropanol verwendet. Aufgrund der schlechten Mischbarkeit von *n*-Hexan und Hexafluorisopropanol wurde die Reaktionslösung sehr stark gerührt, um eine große Oberfläche für die Reaktion zu erhalten. Bei der Zugabe des Hexafluorisopropanols zu der Reaktionslösung entfärbte sich diese schlagartig. Nach der Entfernung der beiden Lösungsmittel und des Überschusses an CsF blieb ein farbloses viskoses Öl zurück im Kolben. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Rückstandes wies ein dominantes Duplett bei einer chemischen Verschiebung von 215 ppm auf und vereinzelt noch zwei weitere Signale etwas tieffeldverschoben. Es handelte sich bei der Lage der chemischen Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei dem Reaktionsprodukt um Phosphor in der formalen Oxidationsstufe +III. Die Kopplungskonstante lag mit 72 Hz für eine Kopplung zwischen Phosphorkernen über zwei Bindungen etwas über dem typischen Bereich. Versuche,

die Verbindung zu kristallisieren, schlugen fehl. Es war nicht möglich, das Produkt komplett von dem überschüssigen CsF zu trennen. Die Extraktion des Hauptproduktes von den Produkten der zwei weiteren Signale schlug fehl, da die Löslichkeit der drei Verbindungen anscheinend gleich war. Fraktionierte Kristallisation der einzelnen Produkte bei tiefen Temperaturen und unterschiedlichen Lösungsmitteln hatte ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg.

Das Biradikaloid **1** unterlag bei dieser Umsetzung vermutlich einer Rehalogenierung durch Fluor. Die quantenchemischen Berechnungen zur chemischen Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des möglichen fluorierten Produkts und Vergleiche dieser mit der terphenylanalogen Spezies  $[\text{FP}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})]_2$  zeigten, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um das fluorierte *cis*-Addukt handelte (Abbildung 53). Die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 215 ppm stimmte mit dem quantenchemisch berechneten Wert von 201 ppm sehr gut überein. Die analoge Terphenylspezies  $[\text{FP}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})]_2$  lag bei einem Wert von 202.9 ppm.<sup>[22]</sup>



**Abbildung 53.** Umsetzung von **1** mit CsF in Hexafluorisopropanol unter Bildung des difluorierten Vierrings  $[\text{FP}(\mu\text{-NHyp})]_2$ . Stöchiometrisches Verhältnis der Edukte und Produkte konnte nicht ausgeglichen werden, da weitere Reaktionsprodukte nicht identifiziert wurden.

Wie bereits oben erwähnt wurde, erschweren Konkurrenzreaktionen die gewünschte Hypersilylgruppen-Abspaltung. Es war eher anzunehmen, dass es bei der Reaktion neben der Bildung des oben beschriebenen Produkts gleichzeitig zu einer Abspaltung einer Trimethylsilylgruppe des Hypersilylrestes kam und sich dabei eine Doppelbindung zwischen dem Stickstoffatom und dem zentralen Siliziumatom des Hypersilylrestes gebildet hatte. Es wurde versucht, einen so großen Überschuss an CsF zu der Reaktion dazu zugeben, um alle Siliziumbindungen zu spalten. Reaktionen mit einem 8-fachen Überschuss an CsF zeigten keinen Erfolg. Es war nur eine große Anzahl an Signalen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aus dem Rückstand der Reaktion zu sehen. Es konnten keine Produkte identifiziert werden.

Um die Fluorierung des Biradikaloids **1** zu verhindern, wurde bei den anschließenden Reaktionen auf die Verwendung von Hexafluorisopropanol verzichtet. Stattdessen wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet und ein Kronenether kam zum Einsatz, um das  $\text{Cs}^+$ -Ion in Lösung zu stabilisieren. Die Löslichkeit von  $\text{CsF}$  in Toluol war trotz Kronenether leider sehr stark begrenzt, sodass fast das gesamte Edukt unlöslich am Boden blieb und es zu keiner sichtbaren Reaktion kam. Diese Annahme wurde durch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestätigt, welches ausschließlich das Signal der Verbindung **1** enthielt. Aufgrund der Probleme mit den unterschiedlichen Löslichkeiten und der Stabilität des Biradikaloids **1** im polaren Lösungsmittel, wurde die Abspaltung der beiden Hypersilylgruppen nicht weiter betrachtet.

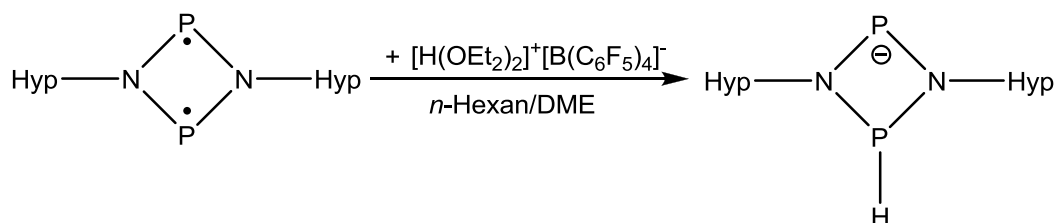


### 3.6 Addition von Wasserstoff an das Biradikaloids **1** mit verschiedenen Reagenzien

Im Abschnitt 3.2 wurde bereits die erfolgreiche Oxidation des Biradikaloids **1** mit kleinen Molekülen wie Schwefel und Selen beschrieben. Mit der analogen Terphenylverbindung  $[P(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  wurden erfolgreiche Halogenierungsreaktionen durchgeführt.<sup>[22]</sup> Die Reaktion des Terphenylbiradikaloids mit Wasserstoff gestaltete sich im Vergleich zu den vorherigen Reaktionen eher schwierig. Jedoch konnte das  $\text{H}_2$ -Additionsprodukt In-situ mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bei einer chemischen Verschiebung von 192 ppm beobachtet werden. Bei der Addition von  $\text{H}_2$  schien es sich um eine temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion zu handeln.

#### 3.6.1 Protonierung von **1** mit $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Die Aktivierung von Wasserstoff mittels des Biradikaloids **1** wurde mit  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  und mit reinem Wasserstoff durchgeführt. Bei der Reaktion mit  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  wurde bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 gearbeitet um am Biradikaloid **1** erstmal nur an einem Phosphoratom Wasserstoff zu addieren und das entstehende Radikalkation sollte mit Hilfe des Tris(pentafluorphenyl)borat-Anions stabilisiert werden (Abbildung 54).



**Abbildung 54.** Umsetzung von **1** mit  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  in *n*-Hexan/DME bei Raumtemperatur.

Die Umsetzung der beiden Edukte fand bei Raumtemperatur in einer Mischung aus *n*-Hexan und DME statt. Sofort nach der Zugabe der beiden Lösungsmittel färbte sich die Lösung dunkelrot. Daraufhin wurde die Reaktion beendet. Das anschließend angefertigte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nur ein Quintett bei einer chemischen Verschiebung von 322 ppm, was das Signal des Eduktes **1** war. Es kam also trotz dieses Farbumschlags nicht zu einer Reaktion zwischen der  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  und dem Biradikaloid **1**.

Eine weitere Reaktion wurde nur in DME durchgeführt, da sich die beiden Edukte gut darin lösten. Es kam auch hier zu einer sofortigen Rotfärbung der Lösung. Die Reaktionslösung wurde anschließend noch zehn Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt. In dieser Zeit verfärbte sich die Lösung orange, was für die unerwünschte Nebenreaktion von **1** mit DME

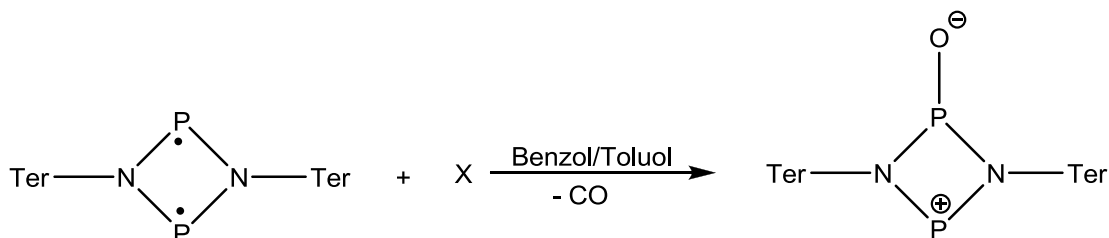
unter Bildung von Produkt **4**  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  sprach. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum enthielt drei Signale, wovon allerdings keines im Bereich der beiden Dupletts der Verbindung **4** lag. Das Spektrum enthielt zwei Dupletts bei 174 und 165 ppm im Verhältnis eins zu eins mit einer Kopplungskonstante von 73 Hz und ein Singulett bei 267 ppm. Es wurde ein entkoppeltes und ein mit Protonen gekoppeltes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Lösung aufgenommen. In beiden Spektren waren die identischen Dupletts und das Singulett zu sehen ohne eine Kopplung zu einem addierten Proton. Es handelte sich also bei dem Produkt nicht um die gewünschte einfach protonierte Spezies. Versuche, ein Produkt zu kristallisieren, schlugen fehl. Eine Fluorierung des Biradikaloids **1** war sehr wahrscheinlich, da die Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstante im ähnlichen Bereich liegen wie bei der Verbindung aus dem Abschnitt 3.5, Abbildung 53.

### 3.6.2 Additionsreaktion mit molekularem Wasserstoff an **1**

Eine weitere Möglichkeit zur Addition von Wasserstoff stellte die Umsetzung mit molekularem Wasserstoff aus der Reaktion zwischen Magnesium und 10%-iger Schwefelsäure dar. Der aus dieser Reaktion entstandene molekulare Wasserstoff wurde durch eine Kühlfalle (gekühlt mit flüssigem Stickstoff) geleitet, um eventuell enthaltene Spuren von Wasser oder Schwefelsäure zu entfernen. Das Biradikaloid **1** wurde währenddessen in *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Zugabe des Wasserstoffs verfärbte sich die pinke Reaktionslösung von orange nach gelb und anschließend farblos. Das entkoppelte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wies neun Signale auf im Bereich von -15 bis 340 ppm. Das  $^1\text{H}$ -gekoppelte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der gleichen Lösung zeigte keine Kopplung des Phosphors zu einem Proton. Drei Signale aus dem Spektrum gehörten zu dem  $\beta$ -Isomer **3**. Aufgrund der Vielzahl der weiteren Signale und keinem isolierten Produkt war es nicht möglich, Rückschlüsse auf die weiteren Produkte zu ziehen. Anhand dieser Ergebnisse schien es momentan nicht möglich zu sein, mit dieser hier beschriebenen Reaktion mit Hilfe des Biradikaloids **1** Wasserstoff zu addieren.

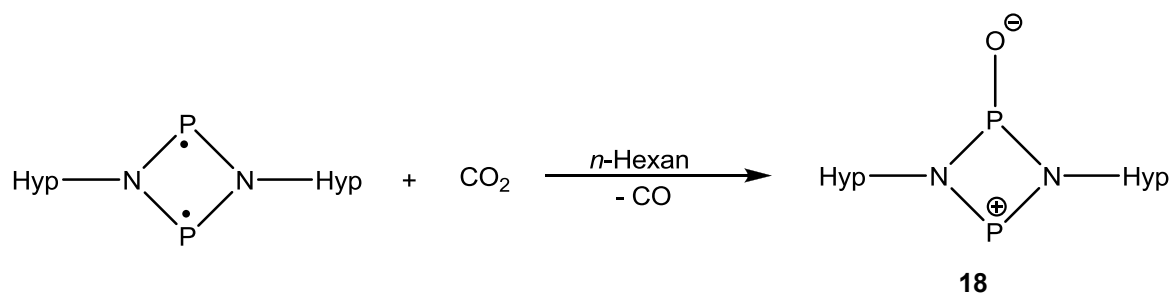
### 3.7 Umsetzungen von **1** mit TEMPO, NO, CO und CO<sub>2</sub>

Bei der Umsetzung von [P( $\mu$ -N<sub>Ter</sub>)]<sub>2</sub> mit TEMPO und CO<sub>2</sub> gelang die Addition eines Sauerstoffatoms an ein Phosphoratom und die damit verbundene Oxidation des Biradikaloids (Abbildung 55).<sup>[22]</sup>



**Abbildung 55.** Umsetzung von [P( $\mu$ -N<sub>Ter</sub>)]<sub>2</sub> mit X (X = CO<sub>2</sub> oder TEMPO) in Benzol/Toluol unter Bildung der einfach oxidierten Spezies [P( $\mu$ -N<sub>Ter</sub>)]<sub>2</sub>O.<sup>[22]</sup>

Die Umsetzung von **1** mit TEMPO wurde in *n*-Hexan bei Raumtemperatur und bei –30 °C durchgeführt. Bei Raumtemperatur kam es sofort nach der Zugabe des Lösungsmittels auf die beiden Feststoffe zu einem Farbumschlag von pink über violett hin zu orange und anschließend braun. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte sieben Signale in einem Bereich von –13 bis 220 ppm. Es war nicht möglich, aus dieser Lösung ein Produkt zu isolieren. Aufgrund der Schnelligkeit der Reaktion wurde entschieden, bei tieferen Temperaturen zu arbeiten. Bei der Umsetzung bei –30 °C in *n*-Hexan kam es zu einer Entfärbung der Reaktionslösung von pink zu blass rosa. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum tauchten vermehrt andere Signale auf als bei der Umsetzung zuvor. Anhand der chemischen Verschiebung konnte keine Produktzuordnung getroffen werden und die Isolierung einer Verbindung war bei dieser Reaktion nicht möglich. Weitere Umsetzungen mit NO oder CO mit dem Biradikaloid **1** unter der Bildung neuer *Cyclo*-pentan-1,3-diyle blieben leider trotz mehrerer Versuche erfolglos.<sup>[57]</sup> Es war nicht möglich bei der Addition von CO unter inerten Bedingungen zu arbeiten. Bei der Umsetzung mit CO<sub>2</sub> wurde mit Hilfe einer Druckgasflasche gearbeitet. Das CO<sub>2</sub> wurde zur Trocknung und Entfernung von weiteren Spuren anderer Trägergase über einen mit Sikapent gefüllten Trockenturm geleitet und davor durch eine Natronlauge-Lösung. Das Biradikaloid **1** wurde in einer auf etwa 0 °C gekühlten *n*-Hexan-Lösung gerührt und das CO<sub>2</sub> daraufgeleitet. Es kam zu einer orangen Verfärbung der Lösung. Das überschüssige CO<sub>2</sub> wurde mit einem stetigen Argonstrom entfernt. Der zurückgebliebene orange sirupöse Rückstand enthielt anhand der Auswertung der <sup>31</sup>P-NMR-Daten im Vergleich zu den chemischen Verschiebungen der analogen Terphenylverbindung [P( $\mu$ -N<sub>Ter</sub>)]<sub>2</sub>O (Abbildung 55,  $\delta_{\text{ref}}(^{31}\text{P})_{\text{Ter}} = 197 \text{ ppm}, 254 \text{ ppm}$ )<sup>[57]</sup> die gewünschte Verbindung **18** [P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub>O (Abbildung 56,  $\delta(^{31}\text{P})_{\text{Hyp}} = 188 \text{ ppm}$ ).



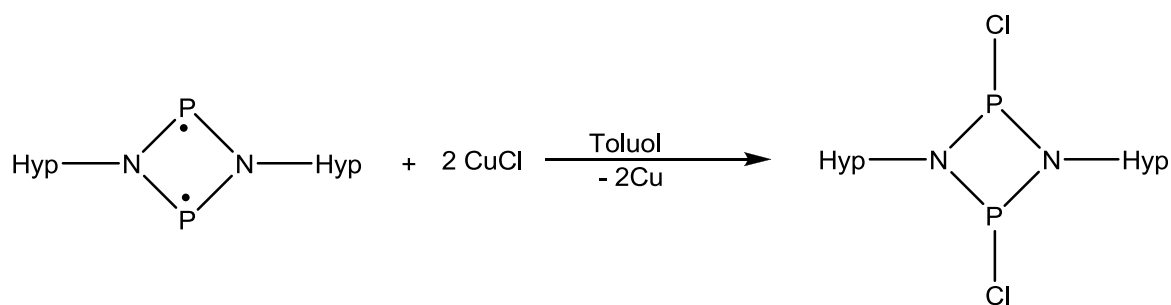
**Abbildung 56.** Umsetzung von **1** mit CO<sub>2</sub> unter der Bildung von **18**.

Das Produkt **18** wies im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum je ein Singulett bei 188 ppm für den formal positiv geladenen Phosphor und bei 331 ppm für das direkt an den Sauerstoff gebundene Phosphoratom auf. Es war keine Kopplung zwischen den beiden Phosphorkernen im Spektrum zu erkennen. Es wurde versucht, die Verbindung **18** von den anderen Produkten zu isolieren. Dies gelang nicht und daher können keine weiteren analytischen Daten zu Verbindung **18** angegeben werden.

### 3.8 Rehalogenierung mit CuCl

In Anlehnung an die Funktionalisierung von 1,3-Diphospha-2,4-diazanen und der Rehalogenierung des [P( $\mu$ -N<sub>2</sub>Ter)]<sub>2</sub> mit molekularem Iod oder mit Silbertetrafluoroborat, sollte auch die Rehalogenierung der Verbindung **1** in dieser Arbeit untersucht werden.<sup>[12,22]</sup>

Neben den Triebkräften wie zum Beispiel das frei werden einer leicht flüchtigen Spezies wie N<sub>2</sub> bei der Umsetzung von **1** mit organischen Aziden oder CO bei der Umsetzung mit CO<sub>2</sub> oder der Salzfällung, welche bei der Synthese des Biradikaloids **1** eine sehr wichtige Rolle spielte, bietet die Rehalogenierung eine weitere Triebkraft, welche bereits bei der Aktivierung von kleinen Molekülen mit Einfachbindungen wie Schwefel oder Selen eine Rolle spielte. Bei der Rehalogenierung handelte es sich um die Reoxidation des Biradikaloids von der formalen Oxidationsstufe des Phosphors von +II zu +III. Das Reaktionsprodukt besaß eine größere thermodynamische Stabilität bei dieser Oxidationsstufe im Vergleich zum Biradikaloid **1**. Das Gleichgewicht der Reaktion verschob sich nach dem Prinzip von Le Chatelier und Braun auf die Seite der Produkte. Die Rehalogenierung von **1** mit Kupfer(I)chlorid wurde in Toluol durchgeführt, da sich das CuCl dort besser löste als in *n*-Hexan oder DME. Als Produkt der Rehalogenierung konnte die Ausgangsverbindung aus der Synthese zum Biradikaloid **1** zurückgewonnen werden (Abbildung 57).



**Abbildung 57.** Rehalogenierung von **1** unter Bildung des hypersilyl stabilisierten Dichloro-cyclo-diphospha-diazans.

Nach wenigen Tagen bei einer Temperatur von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten aus der gesättigten Reaktionslösung farblose Kristalle des in Abbildung 57 dargestellten Reaktionsprodukts gewonnen werden. An der Kolbenwand des Reaktionsgefäßes bildete sich ein Kupferspiegel. Die Einkristallstrukturanalyse bestätigte die Bildung des Dichlor-*cyclo*-diphospha-diazans in Toluol. Die chemische Verschiebung des Produkts im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lag bei 243 ppm, was der in der literaturbekannten chemischen Verschiebung des synthetisierten  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Vierrings entsprach.<sup>[13]</sup>

### 3.9 Bildung noch unbekannter hypersilylsubstituierter *Cyclo*-pentadiene

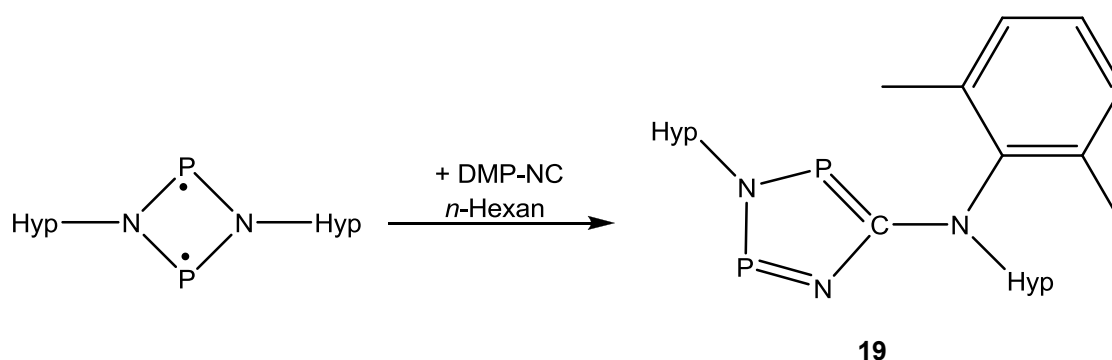
Im Abschnitt 3.3 wurde bereits über die Addition von Dreifachbindungen mittels des *Cyclo*-butan-1,3-diyls **1** berichtet. Es kam zur Bildung eines [2.1.1]-Heterobicyklus unter Oxidation des Biradikaloids. Die Umsetzung mit CO (siehe Abschnitt 3.7) blieb leider erfolglos. Die Reaktion des Biradikaloids **1** mit verschiedenen organisch substituierten Isonitrilen untersucht werden.<sup>[10,57]</sup> Diese haben gezeigt, dass es bei der Umsetzung von  $[P(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  mit CO und verschiedenen Isonitrilen zur Bildung von *Cyclo*-pentan-1,3-diylen kam. Diese Substanzklasse wies bei weiteren Umsetzungen einen Biradikalcharakter auf und quantenchemische Berechnungen ergaben einen berechneten Biradikalcharakter von 26 - 27 %.<sup>[10]</sup> *Cyclo*-pentan-1,3-diyle wurden auch von anderen Arbeitsgruppen bereits hinreichend untersucht.<sup>[2,63-68]</sup> Diese Substanzklasse besaß im Allgemeinen eine sehr kleine HOMO-LUMO-Lücke unterhalb von 3 kcal/mol.<sup>[106]</sup> Es konnte, durch die Bildung einer Bindung zwischen den beiden Radikalzentren, zur Bildung eines Hausans kommen.<sup>[10,57]</sup>

Auf der Grundlage der bisherigen Erkenntnisse sollte nun untersucht werden, ob es sich bei der Umsetzung von **1** mit verschiedenen Isonitrilen zu der Bildung von *Cyclo*-pentan-1,3-diylen.<sup>[10]</sup> Die Verwendung verschieden substituierter Isonitrile bot viel Spielraum zur Variation der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Isonitrile. Wegen der unterschiedlichen organischen Reste an der  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung wie zum Beispiel, Dimethylphenyl oder Mesityl, konnten die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Isonitrile gezielt beeinflusst werden.

Bei der Synthese der Isonitrile wurde die Vorschrift der Arbeitsgruppe um G. W. Gokel *et al.* verwendet.<sup>[107,108]</sup> Bei dieser Reaktion handelte es sich, ausgehend von dem jeweilig substituierten Amin, welches mit Tetrachlorkohlenstoff in einem Gemisch aus Chloroform und 50%-iger Natruimhydroxid-Lösung umgesetzt wurde, um eine phasentransferkatalysierte Reaktion. Auf diese Weise konnten mehrere Isonitrile erfolgreich synthetisiert werden, Dimethylphenyl(DMP)-Isonitril, Mesityl(Mes)-Isonitril, Terphenyl(Ter)-Isonitril und Diisonitrile wie  $(\text{DMP-NC})_2\text{CH}_2$  und  $\text{CN}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{-NC}$ . Die verschiedenen organischen Substituenten wirkten sich nachweislich auf die Produktbildung bei der Umsetzung mit dem Biradikaloid **1** aus.

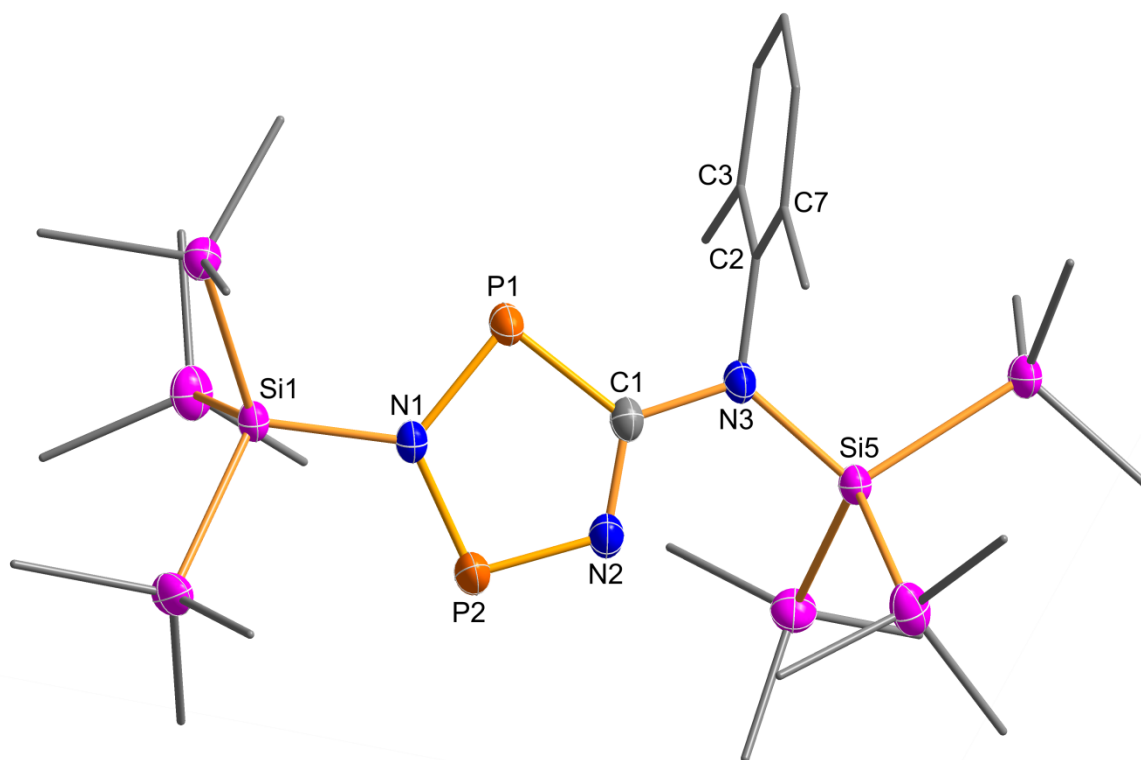
### 3.9.1 Umsetzung von **1** mit Dimethylphenylisonitril

Das Biradikaloid **1** wurde zusammen mit DMP-NC in einer kleinen Menge *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 58). Es kam zu einem sofortigen Farbumschlag nach gelb und die Reaktion wurde daraufhin beendet. Leuchtend gelbe Kristalle der Verbindung **19** bildeten sich direkt aus der gesättigten Reaktionslösung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden mit 42 % Ausbeute.



**Abbildung 58.** Umsetzung von **1** mit Dimethylphenylisonitril unter Bildung von **19**.

Die gefundenen Werte der Elementaranalyse stimmten mit den berechneten Werten der Verbindung **19** sehr gut überein. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse bestätigte die Bildung des Produkts **19** (Abbildung 59). Bei der Reaktion kam nicht nur zu einer Insertion des Kohlenstoffatoms des Isonitrils in den  $P_2N_2$ -Vierring. Wegen des zu großen sterischen Anspruchs der beiden Hypersilylgruppen zueinander, kam es zu einer Wanderung einer Hypersilylgruppe an das exocyclische Stickstoffatom des Isonitrils. Aufgrund der zu starken Abstoßung der einzelnen Methylgruppen der sechs Trimethylsilylgruppen war es nicht möglich, die Wanderung der einen Hypersilylgruppe zu verhindern.



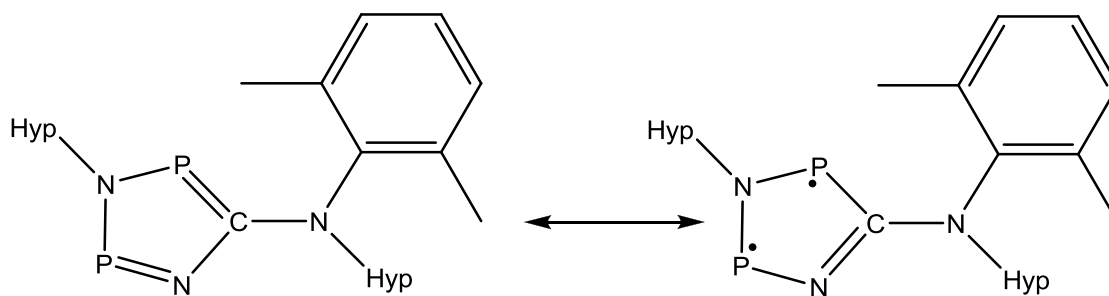
**Abbildung 59.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **19**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.728(2), P1–C1 1.772(3), P2–N2 1.617(2), P2–N1 1.663(2), P1–P2 2.862(2), N1–Si1 1.821(2), N2–C1 1.344(2), N3–C1 1.376(2), N3–C2 1.442(3), C2–C3 1.397(3), N2–C1–N3 117.94(2), N1–P1–C1 91.80(8), P1–N1–P2 115.15(8), C1–N3–Si5 121.18(2), C1–N3–C2 114.73(2), P1–N1–P2–N2 0.22(1), C1–P1–N1–P2 –0.6(1), P1–C1–N3–C2 3.6(2), N2–P2–N1–Si1 169.81(9), P2–N2–C1–N3 178.94(1), Si1–N2–C1–N3 36.82(1).

Die Werte für die chemische Verschiebung der nicht äquivalenten Phosphoratome der Verbindung **19** lagen bei 208.9 ppm für P1 und bei 297.4 ppm für P2. Mit einer Kopplungskonstante von  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 27.4$  Hz lag der Wert im charakteristischen Bereich für eine Phosphor-Phosphor-Kopplung über zwei Bindungen. Die beiden Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produkts **19** lagen etwa um 20 ppm hochfeldverschoben und 30 ppm tieffeldverschoben im Vergleich zu der Umsetzung von  $[\text{P}(\mu\text{-N}^t\text{er})]_2$  mit DMP–NC, welches weiterhin eine viel größere Kopplungskonstante zwischen den beiden Phosphoratomen aufwies ( $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})_{\text{Ter.}} = 136$  Hz).<sup>[10]</sup> Diese großen Abweichungen bei den chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstante kamen zustande, weil es sich bei der Verbindung **19** aufgrund der Wanderung der Hypersilylgruppe innerhalb des *Cyclopentadiens* um kein Biradikaloid handelte. Die Abstände zwischen den beiden P-Atomen und dem N1 lagen mit 1.728(2) Å bzw. 1.663(2) Å im Bereich einer P–N-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{N}) = 1.82$  Å).<sup>[29]</sup> Der Abstand zwischen den beiden cyclischen Phosphoratomen lag mit einem Wert von 2.862(2) Å oberhalb des Bereichs einer P–P-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{P}) = 2.22$  Å).<sup>[29]</sup> Mit Torsionswinkeln von knapp 0° ( $\angle_{\text{Tor}} \text{P1-N1-P2-N2/C1-P1-N1-P2}$ ) lag das



*Cyclo*-pentadien planar in der Ebene. Die Hypersilylgruppe am N1 lag ebenfalls planar Ebene des Pentadiens. Die Dimethylphenylgruppe des Isonitrils stand senkrecht zu der Ebene des *Cyclo*-pentadiens. Der Abstand zwischen dem Kohlenstoff und dem exocyclischen Stickstoff des Isonitrils im Produkt **19** lag mit einem Wert von 1.376 Å ( $d(\text{N3}-\text{C1})$ ) im Bereich einer Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{C}-\text{N}) = 1.46 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Damit lag die Bindung zwischen N3 und C1 im *Cyclo*-pentadien **19** im Vergleich zur Bindungslänge zwischen dem Stickstoff und dem terminalen Kohlenstoff des reines Isonitrils deutlich darüber, da es sich bei dem Edukt um eine  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung handelte ( $d(\text{C}-\text{N})_{\text{Isonitril}} = 1.160(3) \text{ Å}$ ). Weiterhin lag die Bindung zwischen N3–C2 mit einer Länge von 1.442(3) Å etwas über der Bindungslänge zwischen Stickstoff und des Kohlenstoffs der DMP-Gruppe des Eduktes ( $d(\text{C}-\text{N}) = 1.399(2) \text{ Å}$ ).<sup>[109]</sup> Die exocyclische C1-N3-Streckschwingung der Verbindung **19** lag mit einer Wellenzahl von  $1599 \text{ cm}^{-1}$  deutlich unter dem Wert für die Streckschwingung des reinen Isonitrils ( $\nu = 2120 - 2136 \text{ cm}^{-1}$ ), wegen der deutlich längeren exocyclischen C1–N3-Bindung im Vergleich zur  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung des Isonitrils.

Neben der links in Abbildung 60 beschriebenen Lewis-Formel der Verbindung **19** gab es noch eine weitere denkbare Lewis-Formel, bei der es zu der Bildung einer Doppelbindung zwischen N2 und C1 kam und an jedem Phosphoratom ein freies Elektron saß. Bei dieser Verbindung handelte es sich um ein *Cyclo*-pentan-1,3-diyl (Abbildung 60, rechts).



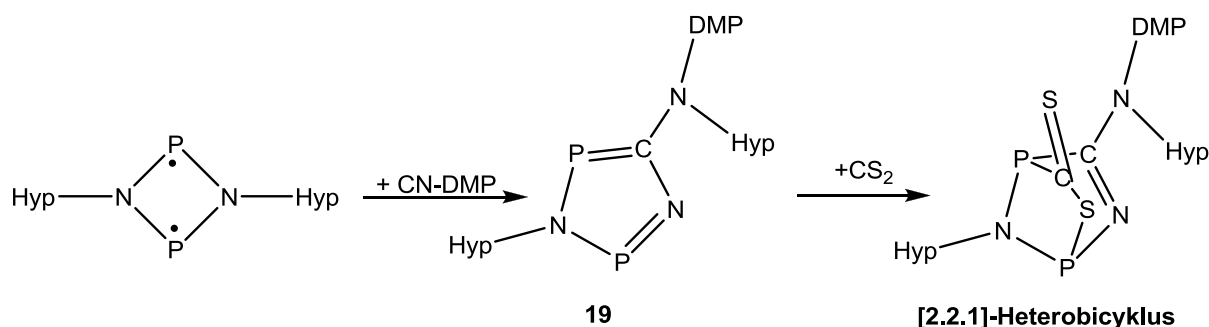
**Abbildung 60.** Mögliche Lewis-Formeln der Verbindung **19**.

Bei dem Produkt **19** war der Abstand zwischen den beiden Phosphoratomen so groß ( $d(\text{P1}-\text{P2}) = 2.862(2) \text{ Å}$ ), dass es nicht zur Bindungsbildung zwischen diesen Atomen kam. Verbindung **19** wies durch weitere Reaktivitätsuntersuchungen keinen signifikanten Biradikalcharakter auf. Mit Hilfe von NBO-Berechnungen der Verbindung **19** konnten die Ladungsdichten der einzelnen Atome innerhalb des Moleküls bestimmt werden. Die beiden Phosphoratom unterschieden sich sehr stark, während das P1-Atom einen Wert von 0.61 e aufwies, lag der Wert für P2 mit 1.06 e deutlich höher, was an der delokalisierten Doppelbindung zwischen P2–N2–C1–N3 lag. Daher war die Ladung am P2 nicht so stark

lokalisiert wie am P1 und es kam zu einer geringeren Elektronendichte am P2. Dieser Effekt wirkte sich auch auf die Werte der beiden endocyclischen Stickstoffatome aus. Während am N1 ein Wert von  $-1.39\text{ e}$  vorlag, war der Wert für N2 mit  $-0.89\text{ e}$  deutlich geringer. Der Wert für N3 lag im ähnlichen Bereich wie bei N2 mit  $q = -0.82\text{ e}$ . Die beiden Kohlenstoffatome C1 und C2 besaßen aufgrund der großen Elektronendichte am Stickstoff nur Werte im Bereich von  $q = 0.06$  und  $0.14\text{ e}$  (Tabelle 5).

Die Verbindung **19** besaß eine leuchtend gelbe Kristallfarbe, was bedeutete, dass das Produkt die Komplementärfarbe violett absorbierte bei der Anregung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO. Die HOMO-LUMO-Lücke der Verbindung **19** war im Vergleich zu dem literaturbekannten Wert von  $3\text{ kcal/mol}$  sehr groß.<sup>[106]</sup> Dieses Merkmal war eher untypisch für diese Verbindungsklasse.<sup>[106]</sup> Quantenchemische Berechnungen (CASSCF4,4) zum Biradikalcharakter der Verbindung **19** zeigten einen prozentualen Anteil von  $\beta = 10.3\%$ .<sup>[110]</sup> Im Vergleich mit dem Wert für das Biradikaloid **1** ( $\beta = 21\%$ ) lag der Wert der Verbindung **19** deutlich tiefer. Das Produkt aus der Umsetzung mit DMP–NC mit der Biradikaloid  $[P(\mu\text{-Nter})]_2$  zeigte einen Biradikalcharakter von  $\beta = 27\%$ , was deutlich über dem Wert des Produkts **19** lag.<sup>[10,22]</sup>

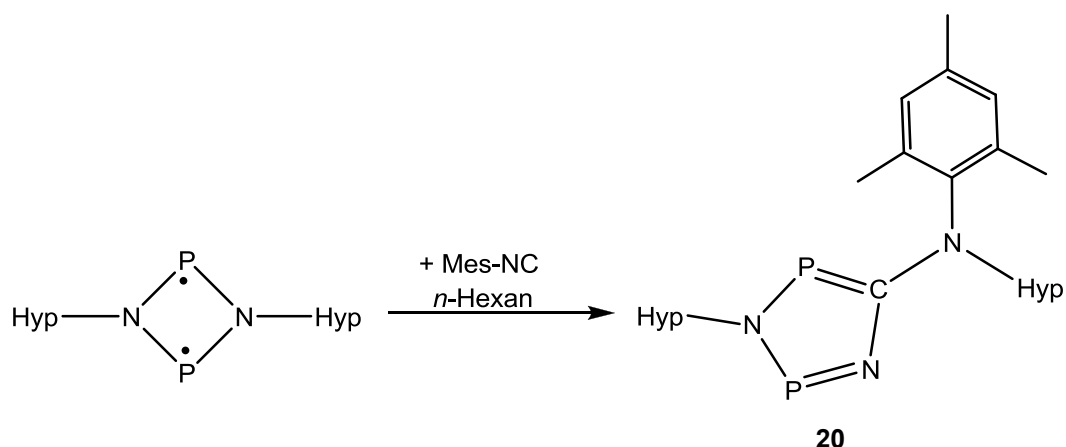
Bei der Verbindung **19** zeigten Folgereaktionen, wie die Addition einer Doppelbindungen bei Aceton oder Kohlenstoffdisulfid, leider keinen Erfolg. Es konnte kein [2.2.1]-Heterobicyklus isoliert werden, was ein weiterer Beweis dafür war, dass die Verbindung **19** keinen signifikanten Biradikalcharakter zeigte (Abbildung 61).



**Abbildung 61.** Mögliche Umsetzung von **19** mit  $\text{CS}_2$ .

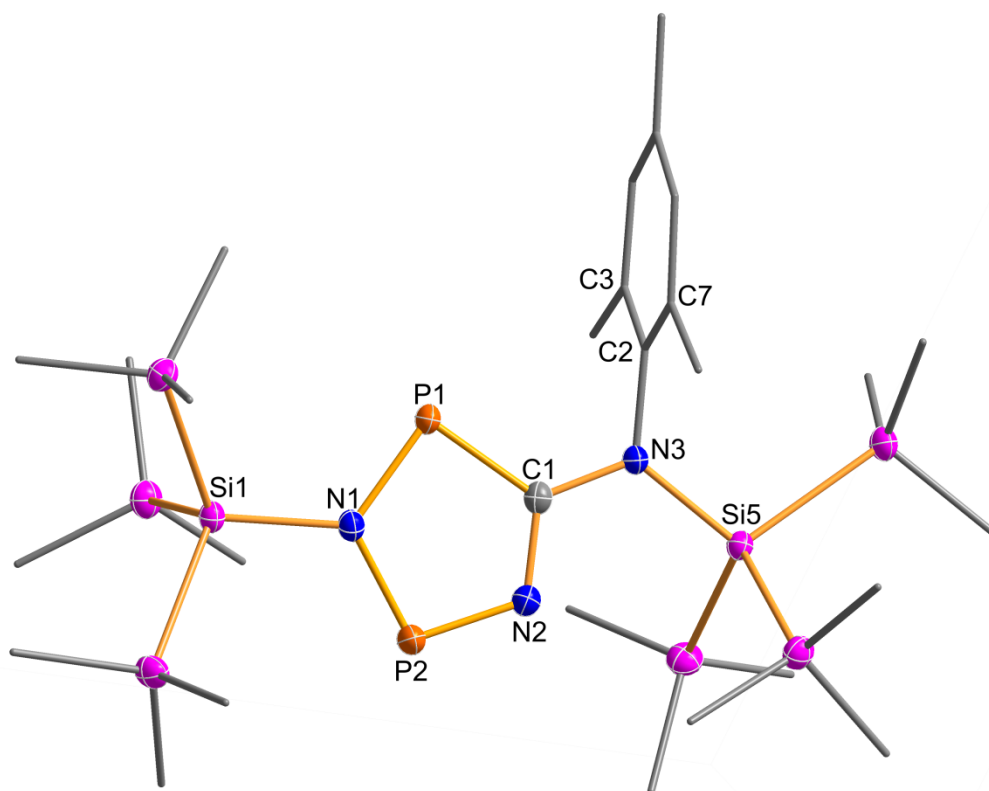
### 3.9.2 Umsetzung von **1** mit Mesitylisonitril

Um den elektronischen Charakter des Isonitrils zu verändern, wurde bei der nächsten Reaktion als organisches Substituent des Isonitrils der Mesitylrest verwendet. Beide Edukte wurden zusammen in einen Kolben gegeben und in einer geringen Menge *n*-Hexan bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst (Abbildung 62).



**Abbildung 62.** Umsetzung von **1** mit Mes–NC unter Bildung von **20**.

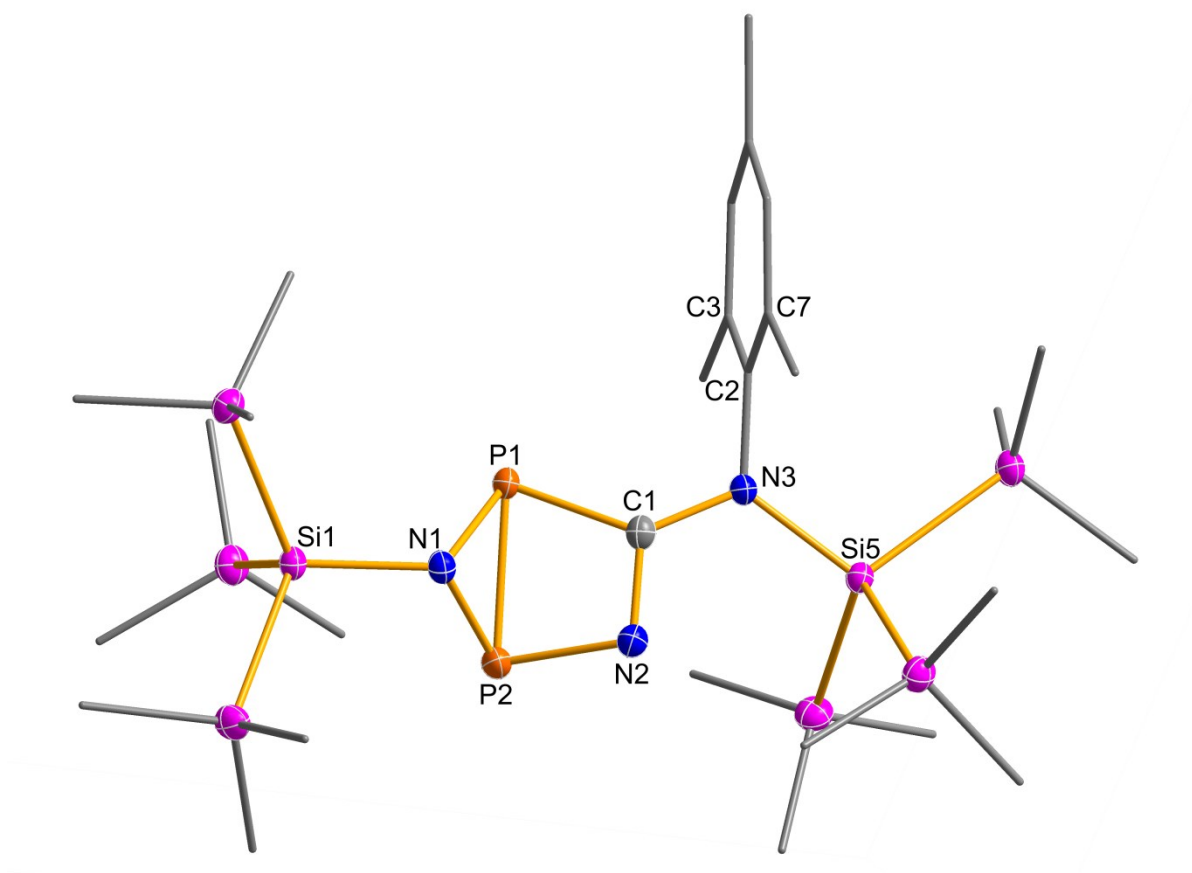
Die anfangs noch pinke Reaktionslösung färbte sich sofort innerhalb weniger Sekunden zitronengelb. Die Reaktionslösung wurde nicht weiter aufgearbeitet und das Lösungsmittel zur Hälfte im Vakuum entfernt. Gelbe leuchtende Kristalle der Verbindung **20** konnten bei Raumtemperatur direkt aus der gesättigten *n*-Hexan-Lösung innerhalb weniger Stunden gewonnen werden. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 59 % isoliert. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Produkts zeigte zwei Dupletts bei einer chemischen Verschiebung von 209 und 297 ppm. Die Verbindung **20** besaß exakt die gleiche chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wie das oben bereits beschriebene Produkt **19**. Da sich beide Verbindungen nur anhand von einer weiteren Methylgruppe an dem exocyclischen Phenylring des Substituenten unterschieden, war das nicht verwunderlich. Die Kopplungskonstante der beiden Phosphoratome lag mit 18.4 Hz im ähnlichen Bereich wie die Kopplung bei Produkt **19**. Die theoretischen Ergebnisse der Elementanalytik stimmten mit den gefundenen Werten sehr gut überein. Die Einkristallstrukturanalyse lieferte für die Verbindung **20** die in Abbildung 63 dargestellte Struktur im Festkörper.



**Abbildung 63.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **20**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.725(3), P1–C1 1.777(2), P2–N2 1.619(2), P2–N1 1.671(2), P1–P2 2.868(2), Si1–N1 1.821(2), Si1–Si4 2.356(1), N2–C1 1.345(2), N3–C1 1.377(3), N3–C2 1.450(2), N1–P1–C1 91.98(7), N2–P2–N1 99.72(7), P2–N1–Si1 121.62(7), N3–C1–P1 124.22(1), C1–N3–Si5 120.75(1), N2–P2–N1–P1 0.35(1), N2–P2–N1–Si1 171.39(9), C1–P1–N1–P2 –0.86(1), P2–N2–C1–N3 178.07(2), C2–N3–C1–N2 –172.81(2), P2–N2–C1–P1 –1.32(2).

Wie bereits bei der Umsetzung mit DMP–NC kam es auch bei dieser Reaktion zur Wanderung der Hypersilylgruppe vom cyclischen Stickstoffatom hin zum exocyclischen Stickstoffatom des Isonitrils. Daher kam es zur Ausbildung der beiden Doppelbindungen zwischen P1 und C1 mit einer Länge von 1.777(2) Å ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{C}=\text{P}) = 1.69$  Å) bzw. zwischen P2 und N2 mit einer Bindungslänge von 1.619(2) Å ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P}=\text{N}) = 1.62$  Å).<sup>[29]</sup> Auffällig war weiterhin, dass die Länge der exocyclischen C1–N3-Bindung mit einem Wert von 1.377(3) Å deutlich größer war als die Bindungslänge zwischen dem terminalen Kohlenstoff und dem Stickstoff des Isonitrils ( $d(\text{C}=\text{N}) = 1.158(3)$  Å), wegen des Übergangs der Dreifachbindung zu einer Einfachbindung in dem Produkt **20**.<sup>[111]</sup> Wie bei der Verbindung **19** handelte sich um einen planaren P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C-Fünfring mit einem Torsionswinkel von etwas über 0° (Abbildung 63). Die Hypersilylgruppe am N1 befand sich ebenfalls in der Ebene genauso wie die gewanderte Hypersilylgruppe am N3. Der Mesitylrest am N3 stand orthogonal zu dem *Cyclo*-pentadien aufgrund der sterischen und elektronischen Abstoßung zu den drei Trimethylsilylgruppen des Hypersilylrestes am N3. Die Kristallstruktur der Verbindung **20** glich der Struktur der Verbindung **19** sehr stark. Bei der Messung der Kristallstruktur von **20** kam es aufgrund der

Energiezufuhr des Röntgenstrahls auf das Produkt **20** zur Bildung einer neuen Verbindung **21** mit einem prozentualen Anteil von rund zwei bis drei Prozent (Abbildung 65, rechts).



**Abbildung 64.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **21**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.71(2), P1–C1 1.86(2), P1–P2 2.20(3), P2–N1 1.71(2), P2–N2 1.84(2), N1–Si1 1.821(2), N3–C2 1.450(2), C1–N2 1.377(3), N1–P1–C1 89.8(1), N1–P1–P2 50.2(8), N1–P2–N2 90.(1), N1–P2–P1 50.1(8), N2–P2–P1 79.6(9), N1–Si1–Si4 104.99(5), C1–N2–P2 98.7(7), N3–C1–P1 127.8(6), C1–P1–N1–P2 –68.5(1), C1–P1–N1–Si1 177.3(3), N1–P2–N2–C1 –56.2(8), P1–P2–N2–C1 –6.9(9), P2–N2–C1–P1 8.4(1), C2–N3–C1–P1 39.2(1), Si5–N3–C1–P1 –143.2(1).

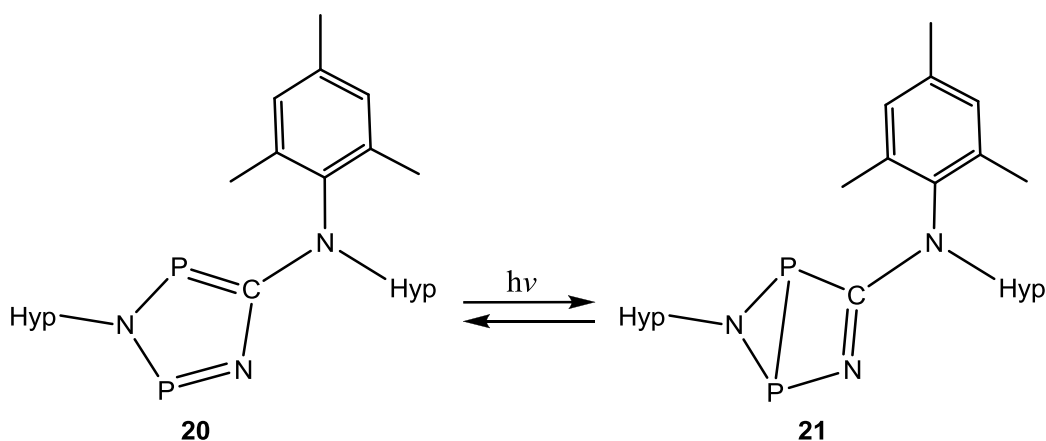
Diese neue Verbindung **21** war das formale Hausan, dessen Bildung aufgrund der kleineren HOMO-LUMO-Lücke des *Cyclo*-pentadiens **20** zustande kam.<sup>[106]</sup> Vergleich man die Strukturdaten der Verbindung **20** mit dem Produkt **21**, fiel auf, dass es aufgrund der Bindung zwischen den beiden Phosphor-Atomen zur Bildung eines sehr gespannten [2.1.0]-Bicyklus kam. Wegen dieser starken Ringspannung innerhalb des *Cyclo*-pentadiens kam es zur Abwinkelung des P1-N1-P2-Dreirings aus der Ebene, um dem sterischen Druck wegen des kürzeren P–P-Abstandes auszuweichen. Der P1–P2-Abstand lag mit einem Wert von 2.20(3) Å im Bereich einer Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P}–\text{P}) = 2.22 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Der Torsionswinkel des P1–C1–N2–P2-Vierrings besaß einen Wert von –6.9(9)°. Der Vierring konnte somit als planar angesehen werden. Wie bereits bei der Verbindung **20** stand der exocyclische Mesitylrest des

Isonitrils orthogonal zur Ebene des Vierrings. Der Abstand zwischen N1–P1 und N1–P2 war identisch mit einem Wert von 1.71(2) Å und lag im Bereich einer P–N-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{N–P}) = 1.82 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Im Gegensatz zum Produkt **20** lag der Abstand zwischen C1–N2 beim Hausan mit einem Wert von 1.377(3) Å im Bereich einer Doppelbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{C=N}) = 1.27 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der beiden Strukturen **20** und **21** wurden in der Tabelle 5 nochmal vergleichend zusammengefasst.

**Tabelle 5.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molekülstrukturen von **20** und **21**.

Verbindungen	<b>20</b>	<b>21</b>
P1–C1	1.777(3)	1.86(2)
P1–N1	1.725(3)	1.71(2)
P1–P2	2.868(2)	2.20(3)
P2–N2	1.619(2)	1.84(2)
P2–N1	1.671(2)	1.71(2)
C1–N2	1.345(2)	1.345(2)
P1–N1–P2	115.18(7)	80(1)
C1–P1–N1	91.98(7)	90(1)
N2–P2–N1	99.72(7)	90(1)
C1–P1–P2–N2	-	–6.9(9)
P1–N1–P2–N2	0.4(1)	76(1)
P2–N2–C1–N3	178.1	–145.5(7)

Aufgrund der Beobachtung der Bildung des Hausans wurde anschließend versucht, die Verbindung **21** mittels einer Mitteldruck-Queckilberdampfampe in einem UV/Vis-Reaktor zu synthetisieren (Abbildung 65).



**Abbildung 65.** Umsetzung von **20** in einem UV/Vis-Reaktor mit einer Mitteldruck-Quecksilberlampe unter der Bildung von **21**.

Erste Versuche dieser Reaktion in *n*-Hexan über einen Zeitraum von mehreren Stunden führten nicht zu der gewünschten Verbindung **21**. Eine Verlängerung der Bestrahlungszeit brachte auch keinen Erfolg bei der Reaktion. Weiterhin wurde versucht, nicht in Lösung zu arbeiten. Dabei wurden einzelne Kristalle der Verbindung **20** unter Luft -und Feuchtigkeitsausschluss in den Reaktor gegeben und über mehrere Stunden hin bestrahlt. Selbst die Versuche im Festkörper führten nicht zum Produkt **21**. Es scheint sich um eine sehr schnelle reversible Reaktion zu handeln. Sobald keine Energie in Form von Licht mehr zugeführt wurde, kam es zur Spaltung der Bindung zwischen den beiden Phosphoratomen und es entstand wieder das Produkt **20**. Daher konnten auch keine weiteren analytischen Daten der Verbindung **21** gewonnen werden. Mit Hilfe einer CASSCF(4,4)-Rechnung konnte der Biradikalcharakter der Verbindung **20** berechnet werden. Es wurde anfangs vermutet, dass wegen der Ausbildung der P-P-Bindung und der dazugehörigen Hausanstruktur, was ein Indiz für das Vorliegen eines Biradikaloids war, der Biradikalcharakter der Verbindung **20** höher liegen musste als der des Produktes **19**.<sup>[106]</sup> Diese Annahme konnte durch die Berechnung nicht bestätigt werden, Produkt **20** hatte lediglich einen Biradikalcharakter von  $\beta = 10.4 \%$ . Dieser Wert lag vergleichend mit dem Wert des Produkts **19** in genau demselben Bereich ( $\beta(\mathbf{19}) = 10.3 \%$ ). Die Ergebnisse der NBO-Analyse ähnelten den Werten der Verbindung **19**. Während die Partialladungen der beiden Phosphoratome ( $q(\text{P1/P2}) = 0.61/1.05 \text{ e}$ ) im positiven Bereich lagen, waren die Werte für die drei Stickstoffatome deutlich negativer und lagen zwischen  $-1.39 - -0.82 \text{ e}$  (Tabelle 6). Die  $\beta$ -Werte der Verbindungen **19** und **20** lagen mit  $10.3 \%$  und  $10.4 \%$  (Tabelle 6) weit unter den Werten für die synthetisierten *Cyclo*-pentan-1,3-diyle mit der Terphenylgruppe, welche einen Biradikalcharakter von 26 - 27

% aufwiesen und auch anhand ihrer Reaktivität bei der Addition von Doppel- und Dreifachbindungen einen ausgeprägten Biradikalcharakter zeigten.<sup>[10,22]</sup>

**Tabelle 6.** Ausgewählte Werte für die berechnete Partiaalladungen  $q$  [e] von **19**, **20** und **23** und die zugehörigen Koeffizienten  $c_1^c/c_2^c$  der CASSCF-Rechnung für die quantenchemische Berechnung des Biradikalcharakters  $\beta$ .

Verbindungen	19	20	23 [3.9.4]
$q(\text{C1})^{[a]}$ [e]	0.06	0.06	0.13
$q(\text{C2})^{[a]}$ [e]	0.14	0.13	0.16
$q(\text{N1})^{[a]}$ [e]	-1.39	-1.39	-1.36
$q(\text{N2})^{[a]}$ [e]	-0.89	-0.89	-1.07
$q(\text{N3}_{\text{exo}})^{[a]}$ [e]	-0.82	-0.82	-0.58
$q(\text{P1})^{[a]}$ [e]	0.61	0.61	0.55
$q(\text{P2})^{[a]}$ [e]	1.06	1.05	1.06
$c_1^{[c]}$	0.974	0.974	0.945
$c_2^{[c]}$	-0.227	-0.228	-0.328
$\beta$ [%]	10.3	10.4	29

<sup>[a]</sup> Atombezeichnungen wie in Abbildung 59/63. <sup>c</sup>CI Wellenfunktion  $\Phi(1A) = c_1|\pi_1^2\pi_2^2\pi_3^2\rangle + c_2|\pi_1^2\pi_2^2\pi_4^2\rangle$  von CASSCF(4,6) und  $\beta = 2c_2^2 / (c_1^2 + c_2^2)$ .

Trotz des geringen berechneten Biradikalcharakters wurde das Hausan **21** bei der Einkristallstrukturanalyse beobachtet. Daher wurde nun anhand von Folgereaktionen untersucht, ob das *Cyclo*-pentadien **20** eine ähnliche Reaktivität wie das Biradikaloid **1** aufwies.

### 3.9.3 Untersuchungen zur Reaktivität von 20

Die einfachste Untersuchung zur Reaktivität von Verbindungen mit vermutetem Biradikalcharakter war die Umsetzung des vermeindlichen Biradikaloids mit Molekülen die eine Doppel- oder Dreifachbindung enthielten, wie zum Beispiel Aceton oder Kohlenstoffdisulfid. Zuerst wurde **20** mit Aceton umgesetzt. Dazu wurden einige Milligramm

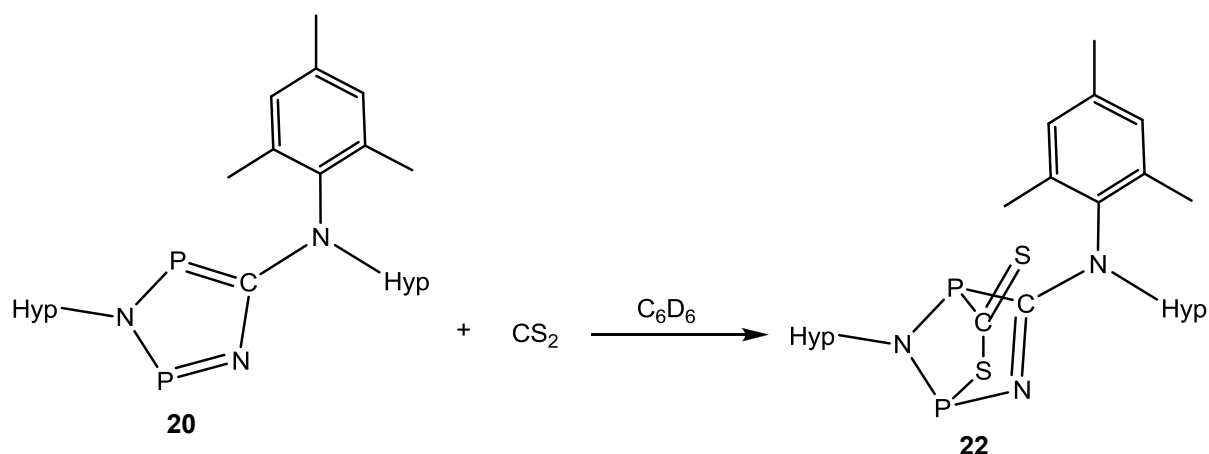


des *Cyclo*-pentadiens **20** in Aceton gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach wenigen Sekunden entfärbte sich die Reaktionslösung. Das überschüssige Aceton wurde im Vakuum entfernt und die gesättigte Reaktionslösung zur Kristallisation des Produktes stehen gelassen. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte mehrere Signale im Bereich von  $-50$  ppm bis  $300$  ppm. Es war leider nicht möglich, ein Produkt von der Umsetzung zu isolieren. Vermutungen zur Produktbildung konnten nicht angestellt werden, da es zu viele Signale mit unterschiedlichen Integralen waren.

Bei der nächsten Reaktion wurde versucht, das Produkt **20** mit einem weiteren Äquivalent Mesitylisonitril umzusetzen. Die anfangs zitronengelbe Farbe der Reaktionslösung veränderte sich bei weiterem Rühren bei Raumtemperatur nicht. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung waren noch deutlich die Signale des Eduktes **20** zu sehen. Die Lösung wurde über Nacht weiter gerührt. Auch nach dieser langen Reaktionszeit konnte keine Bildung eines [2.1.1]-Heterobicyklus im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Reaktion wurde mit der doppelten Menge an Mes-NC in einem UV/Vis-Reaktor unter dem Einfluss einer Mitteldruck-Quecksilberdampfampe wiederholt. Dafür wurde die zitronengelbe Reaktionslösung mehrere Stunden in einer *n*-Hexan-Lösung bestrahlt. Leider blieb auch diese Reaktion erfolglos und der vermutete Biradikalcharakter der Verbindung **20** konnte anhand dieser Reaktionen nicht bewiesen werden.

Bei der Umsetzung der Verbindung **20** mit Kohlenstoffdisulfid in *n*-Hexan bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung nur wenige Sekunden gerührt. Die Farbe der Lösung veränderte sich sofort nach der Zugabe des  $\text{CS}_2$  von gelb über blau nach grün und am Ende orange. Das Lösungsmittel wurde etwa um die Hälfte im Vakuum entfernt und die gesättigte Reaktionslösung bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehen gelassen. Es bildeten sich keine Kristalle in der gesättigten *n*-Hexan-Lösung, weder bei Raumtemperatur noch bei tieferen Temperaturen. Da der sehr schnelle Farbwechsel der Reaktionslösung auf eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit hindeutet, wurde versucht, durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur die Geschwindigkeit der Reaktion herabzusetzen. Dieser Versuch blieb ohne gewünschten Erfolg, die Farbveränderung der Reaktionslösung trat genauso schnell ein wie bereits im Versuch zuvor. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des orangefarbenen Rückstandes nach der Entfernung des Lösungsmittels enthielt mehrere Signale bei verschiedenen chemischen Verschiebungen zwischen  $-5$  und  $165$  ppm. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Eine Umsetzung im NMR-Röhrchen in deuteriertem Benzen bei direkter Kontrolle mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zeigte dann die Signale des vermuteten [2.2.1]-Heterobicyklus (Abbildung 66).



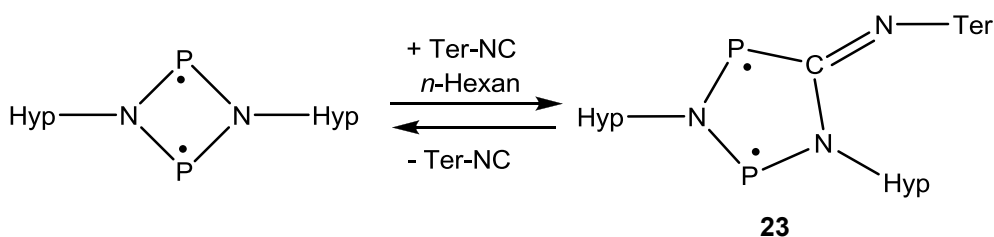
**Abbildung 66.** Umsetzung von **20** mit CS<sub>2</sub> in deuteriertem Benzen unter Bildung von **22**.

Diese Vermutung wurde durch quantenchemische Berechnungen der optimierten Struktur von **22** bestätigt. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum tauchten zwei Singulets bei 217 ppm und 70 ppm auf. Die berechneten Werte für die chemischen Verschiebungen der beiden Phosphoratome ergaben Signale bei 228 ppm und 70 ppm. Bei dem Singulett im Hochfeld handelte es sich um das Phosphoratom, welches am Kohlenstoff gebunden war und bei dem Signal bei 217 ppm handelte es sich um das am Schwefel gebundene Phosphoratom. Vergleich man diese Verschiebungen mit denen der [2.2.1]-Heterobicyklen mit der Terphenylgruppe überbrückt mit PC-<sup>t</sup>Bu, lag die hier beschriebene Verbindung **22** in dem ähnlichen Bereich ( $\delta_{\text{(ref.)}}(\text{P1/P2}_{\text{Ter.}}) = 127 \text{ ppm}, 58 \text{ ppm}$ ).<sup>[22]</sup> Es war leider nicht möglich, den im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachteten [2.2.1]-Heterobicyklus zu isolieren. Mit der Aktivierung einer Doppelbindung wurde jedoch bestätigt, dass die Verbindung **20** einen minimalen Biradikalcharakter aufwies.

### 3.9.4 Umsetzung von **1** mit Terphenylisonitril

Bei den vorher beschriebenen Umsetzungen von **1** mit Dimethylphenyl- und Mesitylisonitril waren die organischen Substituenten an der funktionellen Isonitrilgruppe mit einem Kegelwinkel von 220° sterisch nicht so anspruchsvoll wie die Terphenylgruppe mit einem Kegelwinkel von 232°.<sup>[9]</sup> Dieser Umsatz ließ die Überlegung zu, ob es durch den gezielten Einsatz eines so sperrigen Substituenten am Isonitril möglich sei, eine Wanderung der Hypersilylgruppe zu verhindern, und so den Biradikalcharakter des Produkts gleichzeitig zu erhöhen.

Wie sich bei den vorher beschriebenen Reaktionen bereits bewährt hatte, wurde auch bei dieser Umsetzung mit *n*-Hexan als Lösungsmittel gearbeitet. Beide Edukte wurden zusammengegeben und bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst (Abbildung 67).



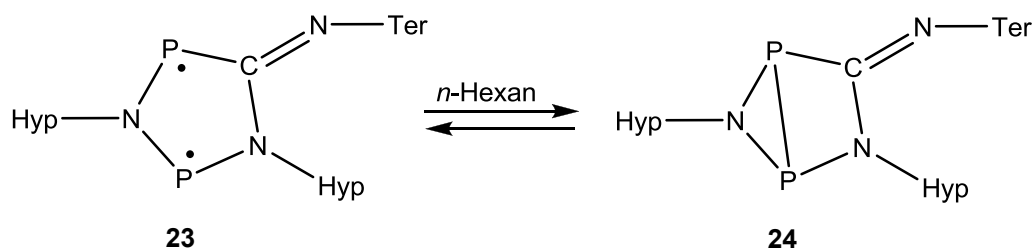
**Abbildung 67.** Umsetzung von **1** mit Terphenylisonitril in *n*-Hexan unter Bildung von **23**.

Die Farbe der Reaktionslösung schlug sofort nach der Zugabe des Lösungsmittels in ein dunkles Blau um (Abbildung 68).

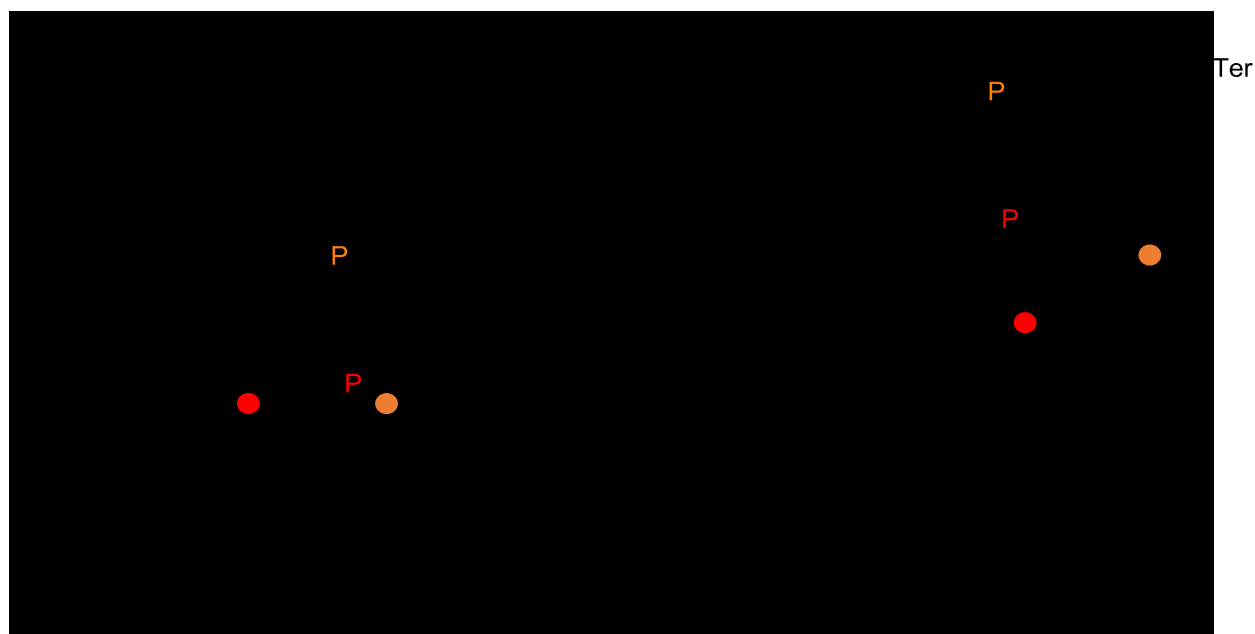
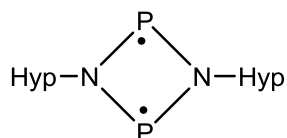


**Abbildung 68.** Bild der dunkelblauen Reaktionslösung der Umsetzung von **1** mit Ter-NC in *n*-Hexan bei Raumtemperatur.

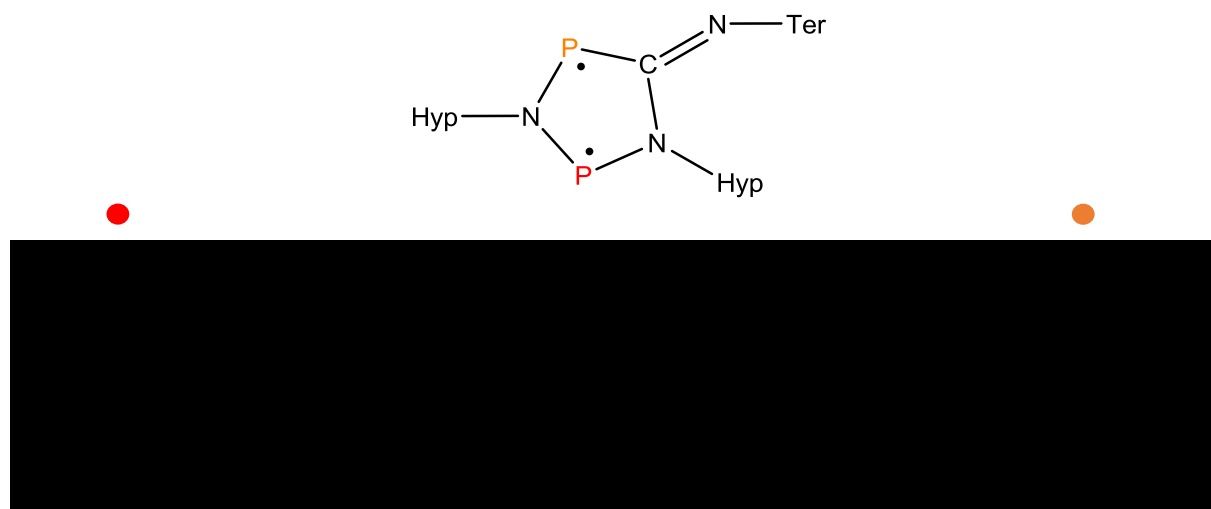
Das Lösungsmittel wurde im Vakuum etwa um die Hälfte entfernt und die gesättigte *n*-Hexan-Lösung zur Kristallisation des Produkts **23** stehen gelassen. Es war jedoch nicht möglich, Kristalle der Verbindung zu isolieren. Aber anhand der blauen Farbe konnte vermutet werden, dass es sich bei dem Produkt um das *Cyclo*-pentan-1,3-diyl **23** (Abbildung 67) handelte. Die HOMO→LUMO-Anregung lag bei dieser Verbindung in einem Bereich einer Wellenlänge von rund 600 nm, was exakt dieser blauen Farbe entsprach.<sup>[22]</sup> Bei der Reaktion von **1** mit Ter-NC (Abbildung 67) handelte es sich um eine reversible Gleichgewichtsreaktion zwischen dem Edukt **1** und dem Produkt **23**. Je mehr Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, desto weiter wurde das chemische Gleichgewicht wieder auf die Seite des Eduktes verschoben. Dieses Gleichgewicht konnte mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie besser veranschaulicht werden (Abbildung 70). Bei der Messung der Reaktionslösung waren im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum anschließend fünf Signale zu erkennen. Dabei handelte es sich nicht nur um die beiden in Abbildung 65 gezeigten Verbindungen, sondern es tauchte noch ein weiteres Produkt auf. Es lag noch ein weiteres Gleichgewicht zwischen dem Produkt **23** und dem dazugehörigen Hausan (Abbildung 67).



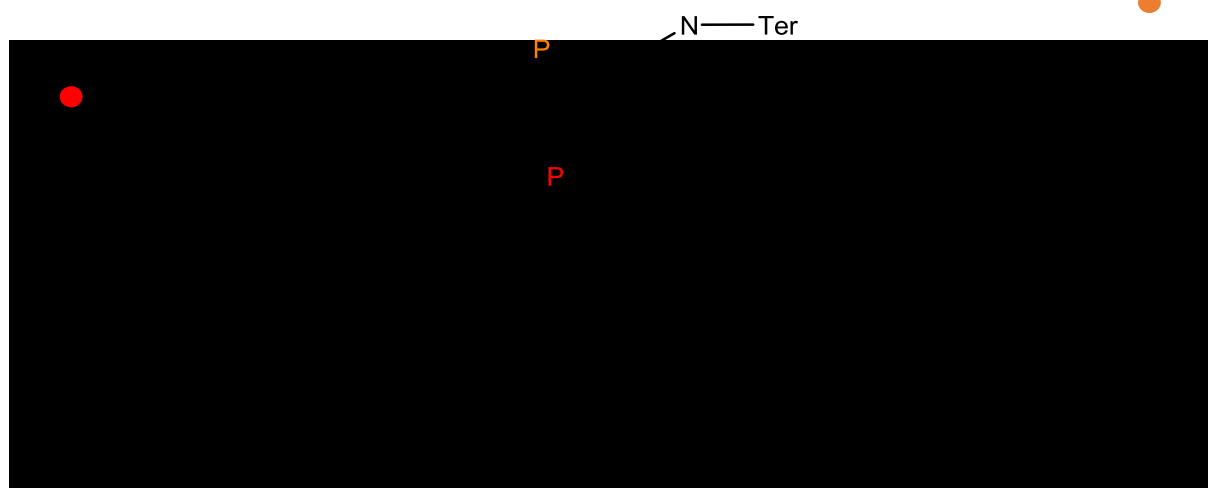
**Abbildung 69.** Chemisches Gleichgewicht zwischen Produkt **23** und **24**.



**Abbildung 70.** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung aus der Umsetzung von **1** mit Ter-NC unter Bildung von **23** und **24**. Aufgenommen in *n*-Hexan (Probe auf  $\text{C}_6\text{D}_6$  extern kalibriert).



**Abbildung 71.** Signalaufspaltung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aus Abbildung **70** zur Veranschaulichung der Signale des Cyclo-pentan-1,3-diyls **23**.



**Abbildung 72.** Signale aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aus Abbildung 70 der Verbindung **24**.

Dieses Gleichgewicht war wie bereits oben beschrieben von der Menge an Lösungsmittel abhängig. Bei der Entfernung des gesamten Lösungsmittels von der Reaktionslösung kam es zu einer Verschiebung auf die Eduktseite und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum konnte keines der beiden Produkte mehr beobachtet werden.

Versuche, das Lösungsmittel zu variieren und das Gleichgewicht zu beeinflussen, zeigten keinen Erfolg. Sowohl in Toluol als auch in Benzen war zwar das Gleichgewicht zu beobachten, aber das Problem bei diesen beiden Lösungsmitteln lag in der zusätzlichen schnellen Dimerisierung des Biradikaloids **1** zum  $\beta$ -Isomer **3**. Anhand der beiden sehr breiten Signale in der Abbildung 71, welche zum Produkt **23** gehörten, konnte davon ausgegangen werden, dass es sich um eine sehr starke Dynamik bei der Reaktion handelte. Bei dem Signal bei 322 ppm in Abbildung 70 handelte es sich um das Edukt **1**. In Abbildung 72 waren die beiden sehr scharfen Dupletts des [2.1.0]-Bicyklus zu erkennen. Die chemischen Verschiebungen des Produkts **23** (Tabelle 7) stimmten mit den bereits literaturbekannten Werten der ähnlichen Spezies ( $\delta_{(\text{ref.})}(\text{P1/P2}_{\text{Ter.}}) = 258 \text{ ppm}, 222 \text{ ppm}$ ) sehr gut überein.<sup>[10,22]</sup>

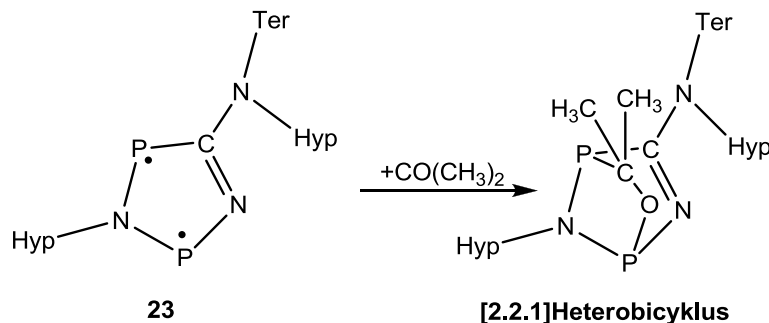
**Tabelle 7.** Ausgewählte chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen **1**, **23** und dem **24**.

	<b>1</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
$\delta(^{31}\text{P}) \text{ [ppm]}$	322	276, 213	-68, -127
$ J_{\text{PP}}  \text{ [Hz]}$	29.2	127.9	145.7

Durch eine Verringerung der Reaktionstemperatur wurde versucht, das Gleichgewicht der Reaktion (Abbildung 67/69) zu beeinflussen und es so auf die Seite der Produkte zu verschieben. Die anschließenden Reaktionen wurden bei 0 °C bis –80 °C durchgeführt. Dabei traten weitere Probleme auf. Je geringer die Reaktionstemperatur wurde, desto schlechter löste sich das Terphenylisonitril in *n*-Hexan. Es konnte keine Reaktion von **1** mit Ter–NC beobachtet werden.

Eine Erhöhung der Temperatur erschien nicht sinnvoll wegen der dadurch stark begünstigten Dimerisierung des Biradikaloids **1** zum  $\beta$ -Isomer **3**  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_4$  und der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts auf die Eduktseite (Abbildung 67). Selbst der Einsatz einer Mitteldruck-Quecksilberlampe zeigte keinen gewünschten Erfolg die Rückreaktion zum Biradikaloid **1** zu verhindern (Abbildung 67). Durch die Strahlungseinwirkung auf das *Cyclopentan*-1,3-diyl **23** hätte der Übergang vom Biradikaloid zum [2.1.0]-Bicyklus **24** begünstigt werden können, was jedoch nicht bestätigt wurde.

Folgereaktionen der Verbindung **23** zur Addition einer Doppelbindung wurden mit Aceton durchgeführt. Zu der blauen Reaktionslösung wurden einige Tropfen an Aceton bei Raumtemperatur unter stetigem Rühren hinzugegeben (Abbildung 73).



**Abbildung 73.** Umsetzung von **23** mit Aceton.

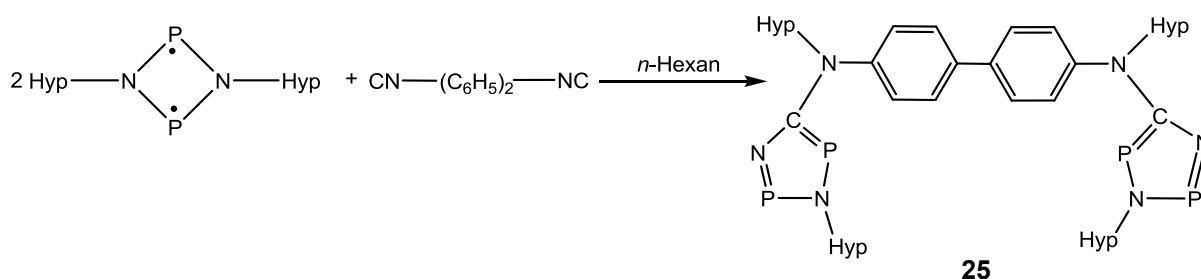
Die Farbe schlug sofort von blau über grün nach blass gelb um. Nach der Entfernung des Lösungsmittels blieb ein blass gelber Rückstand im Kolben zurück. Das davon aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wies sehr viele Signale auf. Das Signal des Biradikaloids **1** war nicht mehr zu sehen. Weiterhin tauchten die Signale des *Cyclopentan*-1,3-diyls **23** auch nicht mehr auf. Die blass gelbe Farbe des Rückstandes konnte dem [2.1.0]-Bicyklus **24** zugeordnet werden, der Bicyklus war auch nach der Beendigung der Additionsreaktion noch vorhanden. Weitere Signale aus dem Spektrum konnten keinem anderen Produkt zugeordnet werden. Die Überbrückung des Produktes **23** mit Aceton blieb erfolglos (Abbildung 73). Dennoch besaß das Produkt **23** einen wesentlich höheren Biradikalcharakter als die Verbindungen **19** und **20** aus den vorherigen Umsetzungen. Das konnte auch mittels

quantenchemischer Berechnungen bestätigt werden.  $\beta$  betrug für das *Cyclo*-pentan-1,3-diyl **23** knapp 29 % und lag damit sogar über dem Wert des Biradikalcharakters von **1**.

### 3.9.5 Umsetzung von **1** mit Diisonitrilen

2015 berichtete unser Arbeitskreis darüber, dass es möglich war, das Terphenylbiradikaloid  $[P(\mu\text{-N}^{\bullet}\text{Ter})]_2$  nicht nur mit einfachen organisch substituierten Isonitrilen umzusetzen und so neue Biradikaloide zu synthetisieren, sondern, dass es weiterhin möglich war, durch die Umsetzung von  $[P(\mu\text{-N}^{\bullet}\text{Ter})]_2$  mit Diisonitrilen die Anzahl der Radikalzentren der Reaktionsprodukte von zwei auf vier zu erhöhen. Es entstanden bei dieser Reaktion Tetradikaloid.<sup>[10,22]</sup> Diese Tetradikaloiden waren bereits seit 2004 bekannt durch die Arbeitsgruppe um Betrand bekannt.<sup>[40]</sup> Auf der Grundlage der bisherigen Untersuchungen zur Synthese solcher Tetradikaloiden, sollte nun versucht werden, durch den Einsatz von Diisonitrilen neue hypersilylsubstituierte Tetradikaloiden herzustellen. Als Edukte dienten hierbei das 4,4'-Diphenyl-diisonitril und das 4,4'-Methylen-bis(2,6-dimethylphenyl-isonitril). Diese Edukte wurden nach der bereits bekannten Isonitrilsynthese von Gokel *et al.* synthetisiert.<sup>[107,108]</sup>

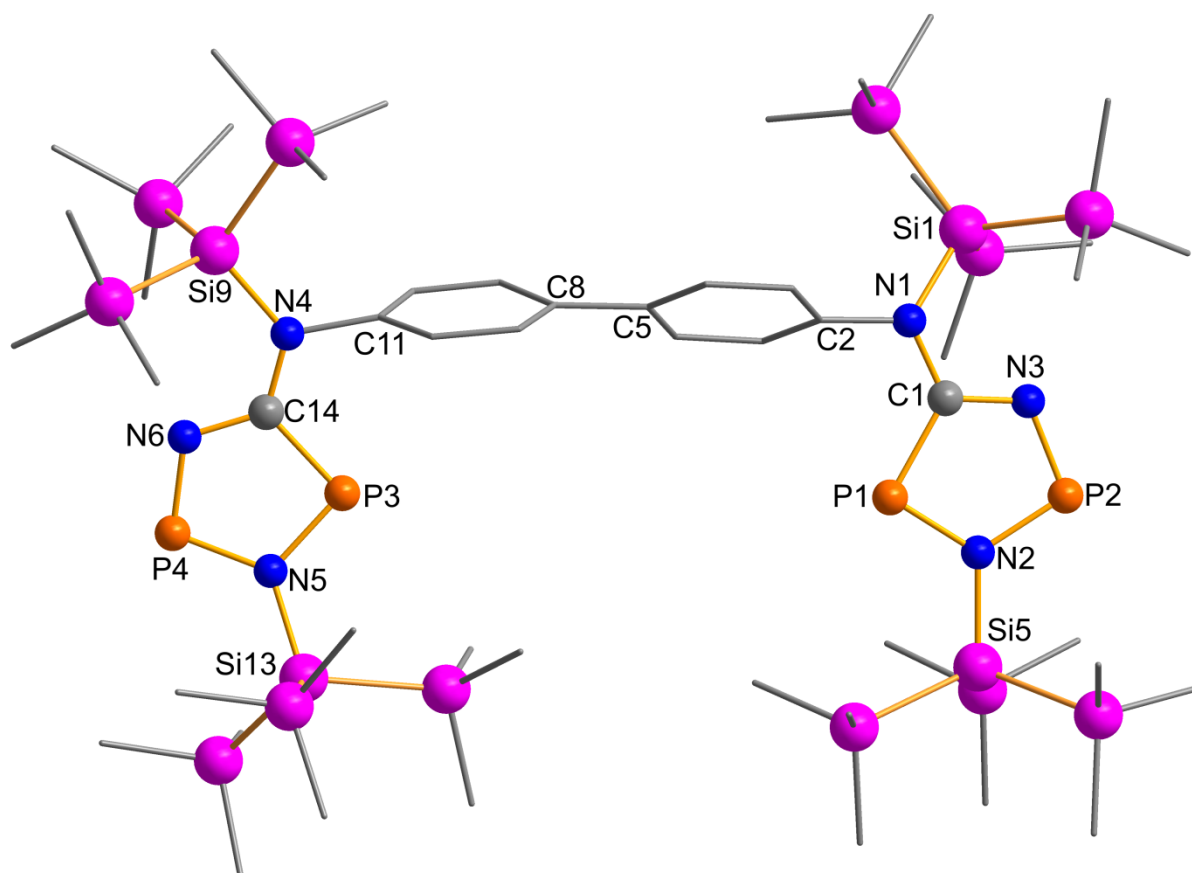
Bei der ersten Umsetzung wurde das Biradikaloid **1** als doppeltes Äquivalent vorgelegt und das Diphenyl-diisonitril zugegeben und beide Edukte in einigen Millilitern *n*-Hexan gelöst (Abbildung 74).



**Abbildung 74.** Umsetzung von **1** mit  $(C_6H_5)_2(NC)_2$  in *n*-Hexan unter Bildung von **25**.

Die Reaktionslösung wurde anschließend einige Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dabei schlug die Farbe der Reaktionslösung von pink nach orange um. Bei weiterem Rühren färbte sich die Lösung anschließend gelb-grünlich und blieb klar. Insgesamt wurde die Reaktionslösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bevor sie beendet wurde. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum etwa zur Hälfte entfernt und die gesättigte Lösung zur Kristallisation des Produktes **25** bei einer Temperatur von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  stengelassen. Nach wenigen Tagen bildeten sich kleine gelbe Kristalle der Verbindung **25**. Leider reichte die Qualität der Kristalle nicht aus, um einen vollständigen Datensatz bei der Messung der

Einkristallstrukturanalyse zu erhalten. Jedoch konnten die Konnektivitäten der Verbindung **25** zweifelsfrei festgestellt (Abbildung 75).



**Abbildung 75.** Ball-and-Stick-Darstellung des wichtigsten Strukturmotivs in der Festkörperstruktur der nicht vollständig verfeinerten Verbindung **25**.

Weitere Kristallisationsversuche in anderen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Toluol, Chloroform oder Dichlormethan zeigten zwar die Bildung von kleinen Kristallen der Verbindung **25**, jedoch reichte auch hier die Qualität für die Aufnahme eines vollständigen Datensatz nicht aus. Es konnte jedoch zweifelsfrei davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Produkt im Festkörper um die in Abbildung 75 gezeigte Struktur handelte. Auch bei dieser Umsetzung war eine Wanderung der Hypersilylgruppe zum exocyclischen Stickstoffatom der Isonitrilgruppe erkennbar. Die beiden *Cyclo*-pentadiene standen in *cis*-Stellung zueinander und lagen in einer Ebene. Die beiden exocyclischen Hypersilylgruppen standen im maximalen Abstand zu den Protonen der beiden Phenylringe und zu dem cyclischen Stickstoffatom wegen der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen der TMS-Gruppen und dem freien Elektronenpaar am cyclischen Stickstoff. Die beiden zentralen Phenylringe waren minimal gegeneinander verdreht und befanden sich daher nicht in einer Ebene aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen den einzelnen *ortho*-ständigen

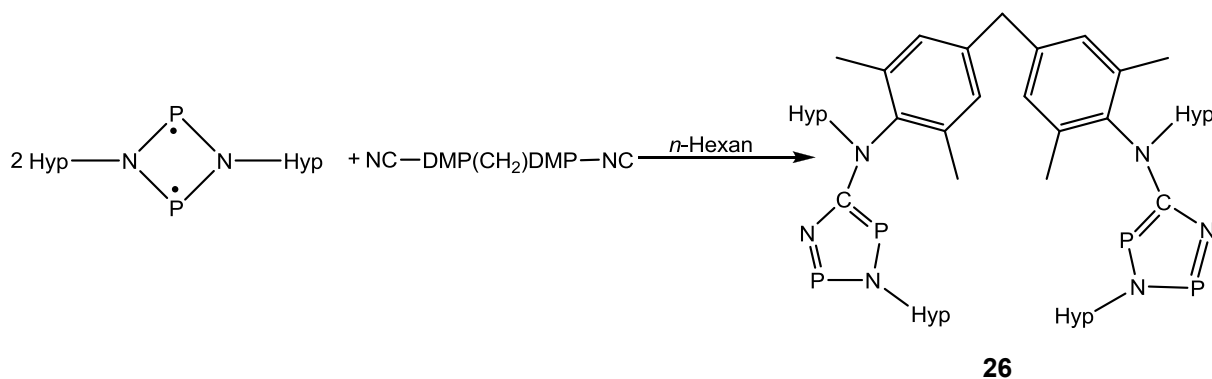


Protonen der Ringe. Wie bereits die Produkte **19** und **20** besaßen auch die Kristalle der Verbindung **25** eine leuchtend gelbe Farbe, was für einen sehr geringen Tetraradikalcharakter sprach. Diese Farbe sprach eher für einen großen Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO und es würde vermutlich durch Energieeinwirkung mittels Strahlung nicht zu einer Anregung eines Elektrons zum LUMO kommen. Quantenchemische Berechnungen (CASSCF(6,6)-Rechnung) des Tetraradikalcharakters der Verbindung **25** ergaben, dass es neben den beiden Radikalzentren der terminalen *Cyclo*-pentadiene auch noch ein drittes Radikalzentrum in dem Molekül gab, welches sich zwischen den beiden zentralen Phenylringen befand (C5–C8, Abbildung 75). Dieser dritte Wert besaß aber im Vergleich zu den beiden ersten, nicht so viel Gewicht ( $c_4^c = -0.127$ ). Um den Biradikalcharakter des Produktes **25** zu bestimmen, mussten alle drei  $\beta$ -Werte berücksichtigt werden. Die Berechnung des Biradikalcharakters auf der Grundlage der Formel von Xantheas *et al.* konnte hier nicht angewandt werden, die Formel musste dem Molekül **25** entsprechend angepasst werden.<sup>[10,88]</sup> Die drei  $\beta$ -Werte des Produktes wurden mit Hilfe dieser Formel berechnet, die auf der Rechengrundlage einer Arbeit unseres Arbeitskreises beruhte,  $\beta(1/2/3) = 2 \cdot c_{2/3/4}^2 / (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)$ , und ergaben Werte für einen Biradikalcharakter von  $\beta(1/2/3) = 10.03 \text{ \%} / 9.89 \text{ \%} / 3.25 \text{ \%}$ .<sup>[10]</sup> Der Biradikalcharakter der Verbindung **25** nahm mit abnehmender Besetzung der einzelnen Zustände ab. Die beiden Werte  $\beta(1/2)$  unterschieden sich nur minimal voneinander, der Biradikalcharakter der beiden *Cyclo*-pentadiene war somit fast identisch, lag jedoch mit einem Mittelwert von 9.96 % leicht unter den Werten der beiden Verbindungen **19** und **20**. Mit einem minimalen prozentualen Anteil von 3.25 % besaßen die beiden zentralen Phenylringe einen sehr schwachen Biradikalcharakter. Zusammenfassend konnte anhand der kleinen  $\beta(1/2/3)$  Werte gesagt werden, dass es sich bei dem Produkt nicht um ein wirkliches Tetraradikal bzw. Hexaradikal handelte. Im Vergleich zu der terphenylanalogen Verbindung lagen die Werte der Verbindung **25** um 16 % bzw. 13 % unter den Werten für das damals hergestellte Tetraradikaloid.<sup>[10]</sup> Die Werte der NBO-Analyse des Produktes **25** wurden in Tabelle 8 vergleichend zur Verbindung **26** zusammenfassend dargestellt.

Wie bei der vorliegenden Konformation der Verbindung **25** im Festkörper zu erwarten war, wies das Produkt zwei Dupletts im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auf bei einer chemischen Verschiebung von 203 ppm und 295 ppm. Im Vergleich mit den vorherigen Produkten **19** und **20** lagen die beiden Werte für die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome im erwarteten Bereich (**19**:  $\delta(^{31}\text{P}) = 208/297 \text{ ppm}$ , **20**:  $\delta(^{31}\text{P}) = 209/297 \text{ ppm}$ ).

Die Kopplungskonstante des Produkts **25** lag mit 25.4 Hz genau zwischen den beiden Kopplungskonstanten der Produkte **19** (27.4 Hz) und **20** (18.4 Hz).

Bei der Umsetzung von **1** mit 4,4'-Methylen-bis(2,6-dimethylphenyl-isonitril) wurden beide Edukte in den Kolben gegeben und in *n*-Hexan gelöst, wobei sich die Lösung erst nach einiger Zeit gelb färbte. Nach 1.5 Stunden wurde die Reaktion beendet (Abbildung 76).



**Abbildung 76.** Umsetzung von **1** mit CN–DMP(CH<sub>2</sub>)DMP–NC in *n*-Hexan bei Raumtemperatur unter Bildung von **26**.

Kristalle der Verbindung **26** konnten aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung gewonnen werden, aber die Vermessung mittels Einkristallstrukturanalytik ergab keinen auswertbaren Datensatz der Struktur **26**. Die gefundenen Werte der Elementaranalyse des Produkts **26** stimmten mit den berechneten Werten der in Abbildung 76 angegebenen Struktur überein. Mit einem Schmelzpunkt von 198 °C lag das Produkt **26** um 27 °C unter dem Schmelzpunkt der Verbindung **25**. Die chemischen Verschiebungen der beiden Dupletts im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum lagen mit Werten von 297 und 209 ppm in exakt dem Bereich wie bei **25**. Die Kopplungskonstante zwischen den Phosphoratomen besaß mit 29.5 Hz den größten Wert im Vergleich zu den Verbindungen **19**, **20**, **23**, und **25**, lag jedoch in einem typischen Bereich für diese Kopplung. Aufgrund der Lage der Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum und der charakteristischen Kopplungskonstante konnte davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Struktur der Verbindung **26** im Festkörper um die gleiche Konformation wie bei Produkt **25** handelte und es auch zu einer Wanderung der Hypersilylgruppe kam. Das Produkt **26** besaß im Gegensatz zu der Verbindung **25** nur zwei Radikalzentren und wies somit zwei β-Werte für einen insgesamt errechneten Biradikalcharakter von rund 10 % auf und lag damit minimal über dem Wert des Biradikalcharakters für die Verbindung **25** (Tabelle 8). Die NBO-Analyse ergab für die Partialladungen an den einzelnen Atomen der beiden *Cyclopentadien*ringe fast die gleichen Werte für **26** wie bei Verbindung **25** (Tabelle 8). Jedoch wichen die Werte bei den beiden Kohlenstoffatome 5 und 8 der Phenylringe stark

voneinander ab. Bei dem Produkt **26** handelte es sich bei der verbrückenden CH<sub>2</sub>-Einheit zwischen den beiden Dimethylphenylringen nicht um ein vermeindliches Radikalzentrum des Moleküls.

**Tabelle 8.** Ausgewählte Werte für die berechnete Ladungsdichteverteilung der beiden Produkte **25** und **26** und die zugehörigen Koeffizienten des CASSCF(6,6)-Rechnung für die Berechnung des Biradikalcharakters  $\beta_{1/2/3}$ .

Partialladung $q$ und Koeffizienten $[c_x]^c$ und $\beta_{1/2/3}$ (X = 1-4)	25	26
$q(C1)^{[a]}$ [e]	..0.06	..0.07
$q(C2)^{[a]}$ [e]	..0.14	..0.13
$q(C5)^{[a]}$ [e]	-0.05	-0.21
$q(C8)^{[a]}$ [e]	-0.05	-0.27
$q(C11)^{[a]}$ [e]	..0.14	..0.11
$q(C14)^{[a]}$ [e]	..0.06	..0.07
$q(C2\text{zentral})^{[a]}$ [e]	-	-0.09
$q(N3)^{[a]}$ [e]	-0.89	-0.89
$q(N2)^{[a]}$ [e]	-1.39	-1.38
$q(N5)^{[a]}$ [e]	-1.38	-1.39
$q(N6)^{[a]}$ [e]	-0.89	-0.89
$q(N1_{\text{exo}})^{[a]}$ [e]	-0.82	-0.82
$q(N4_{\text{exo}})^{[a]}$ [e]	-0.82	-0.82
$q(P1)^{[a]}$ [e]	..0.62	..0.61
$q(P2)^{[a]}$ [e]	..1.05	..1.05
$q(P3)^{[a]}$ [e]	..1.05	..1.05
$q(P4)^{[a]}$ [e]	..0.62	..0.61

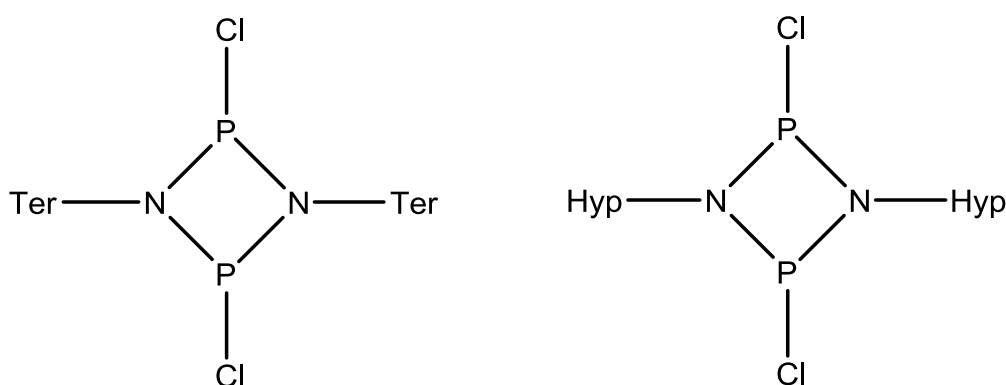
$c_1^{[c]}$	..0.938	..0.948
$c_2^{[c]}$	-0.223	-0.225
$c_3^{[c]}$	-0.222	-0.221
$c_4^{[c]}$	-0.127	-
$\beta_{1/2/3}^{[d]}$	10.03 %/9.89 %/ 3.25 %	10.05 %/9.95 %

<sup>[a]</sup> Atombezeichnung von **25** wie in Abbildung 75. <sup>[c]</sup>CI Wellenfunktion  $\Phi(1A) = c_1|\pi_1^2\pi_2^2\pi_3^2\rangle + c_2|\pi_1^2\pi_2^2\pi_4^2\rangle + c_3|\pi_1^2\pi_2^2\pi_5^2\rangle$  von CASSCF(6,6) und <sup>[d]</sup> $\beta(1/2/3) = 2 c_{2/3/4}^2 / (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)$ , abgeänderte Formel von Alexander Hinz.<sup>[10]</sup>

Anhand der geringen  $\beta_{1/2/3}$ -Werte für den Biradikalcharakter der beiden Produkte **25** und **26** wurden keine weiteren Umsetzungen zur Addition von Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindungen angestellt. Es wäre eventuell möglich, durch Verringerung der Größe der organischen Gruppe des Diisonitrils den Abstand der beiden *Cyclo*-pentadiene so zu verkleinern, dass eine Wanderung der Hypersilylgruppe zum exocyclischen Stickstoffatom unterdrückt werden und so der Biradikalcharakter der Produkte gesteigert werden könnte. Leider reichte die Zeit für diese Untersuchungen nicht mehr aus.

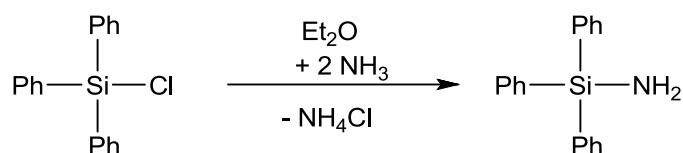
### 3.10 Synthese eines neuen Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazans mit Variation des sterisch anspruchsvollen Substituenten

Der Arbeitskreis Schulz beschäftigte sich schon seit geraumer Zeit mit der Synthese von Dichlor-*cyclo*-diphospha-diazanen bei Variation des sterisch anspruchsvollen Substituenten am Stickstoff zur Verbesserung der kinetischen Stabilität und unter Veränderung der elektronischen Eigenschaften im Vierring.<sup>[13,112]</sup> Weitere Vertreter dieser Substanzklasse waren bereits schon einige Jahre vorher bekannt.<sup>[113–116]</sup> Die Substanzklasse der Dichlor-*cyclo*-diphospha-diazans neigte unter Einwirkung von Basen oder bei Entfernung der beiden Chloratome durch Reduktion zur Dimerisierung und daher zur Bildung der thermodynamisch stabileren Käfigverbindungen.<sup>[117–119]</sup> Bereits 2009/2010 wurden die beiden Dichlor-*cyclo*-diphospha-diazane, welche mit Hilfe des Terphenylrestes und des Hypersilylrestes stabilisiert wurden, im Arbeitskreis Schulz erfolgreich synthetisiert (Abbildung 77).<sup>[13,14]</sup>



**Abbildung 77.** Im AK Schulz bereits bekannte Dichlo-*cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazane.<sup>[13,14]</sup>

Der bereits seit 1992 bekannte Triphenylsilylrest<sup>[120]</sup> sollte nun als neuer sterisch anspruchsvoller Substituent für die Synthese eines neuen Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazans dienen. Wegen der Sperrigkeit des Terphenylrestes und der möglichen TMS-Wanderung bei dem Hypersilylrest sollte diese neu eingeführte Gruppe viele Nachteile beseitigen. Edukt für die Vierringsynthese ist das Triphenylsilylamin, welches nach der Vorschrift von Choquette *et al.* synthetisiert wurde.<sup>[120]</sup> Dazu wurde Chlortriphenylsilan in Diethylether gelöst und auf diese Lösung anschließend bei Raumtemperatur Ammoniak geleitet (Abbildung 78). Nach etwa sechs Stunden wurde die Reaktion beendet.

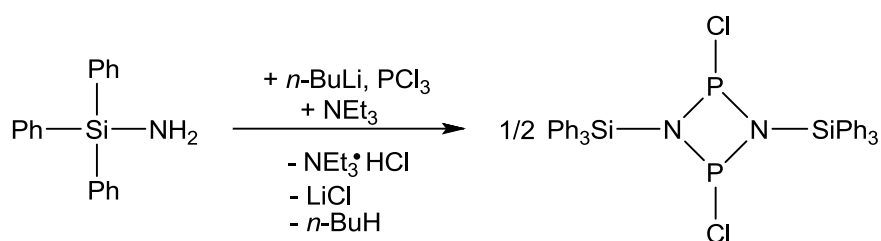


**27**

**Abbildung 78.** Umsetzung von Chlortriphenylsilan mit Ammoniak in Diethylether unter Bildung von **27**.

Als Triebkraft diente bei dieser Reaktion die Bildung und Ausfällung des Ammoniumchlorids. Das Rohprodukt wurde mittels Extraktion aufgearbeitet und es konnte eine Ausbeute von rund 90 % des Produktes **26** erhalten werden, was der literaturbekannten Ausbeute von rund 91 % sehr nah kam.<sup>[120]</sup>

Die weitere Umsetzung des Amins zum Vierring gestaltete sich schwierig. Es wurde auf zwei verschiedene im Arbeitskreis bereits bekannte Arten versucht, das Amin zum gewünschten Dichloro-cyclo-diphospha-diazan umzusetzen.<sup>[13,14]</sup> Es wurde mit einer Dreistufen-Synthese begonnen, bei der die vollständige Isolierung der entstehenden Zwischenprodukte vernachlässigt wurde. Das bereits hergestellte Triphenylsilylamin wurde in Diethylether mittels *n*-Butyllithium bei einer Temperatur von 0 °C lithiiert. Die Lösung mit dem lithiierte Amin wurde in einen Tropftrichter überführt und langsam zu einer Lösung aus Phosphortrichlorid in Diethylether bei einer Temperatur von –50 °C unter Rühren zutropft. Die Lösung wurde noch weitere 30 Minuten nach Beendigung des Zutropfens gerührt. Der entstandene Niederschlag an Lithiumchlorid wurde abfiltriert und die Reaktionslösung weiter umgesetzt, indem bei 0 °C unter Rühren tropfenweise Triethylamin zugegeben wurde (Abbildung 79).



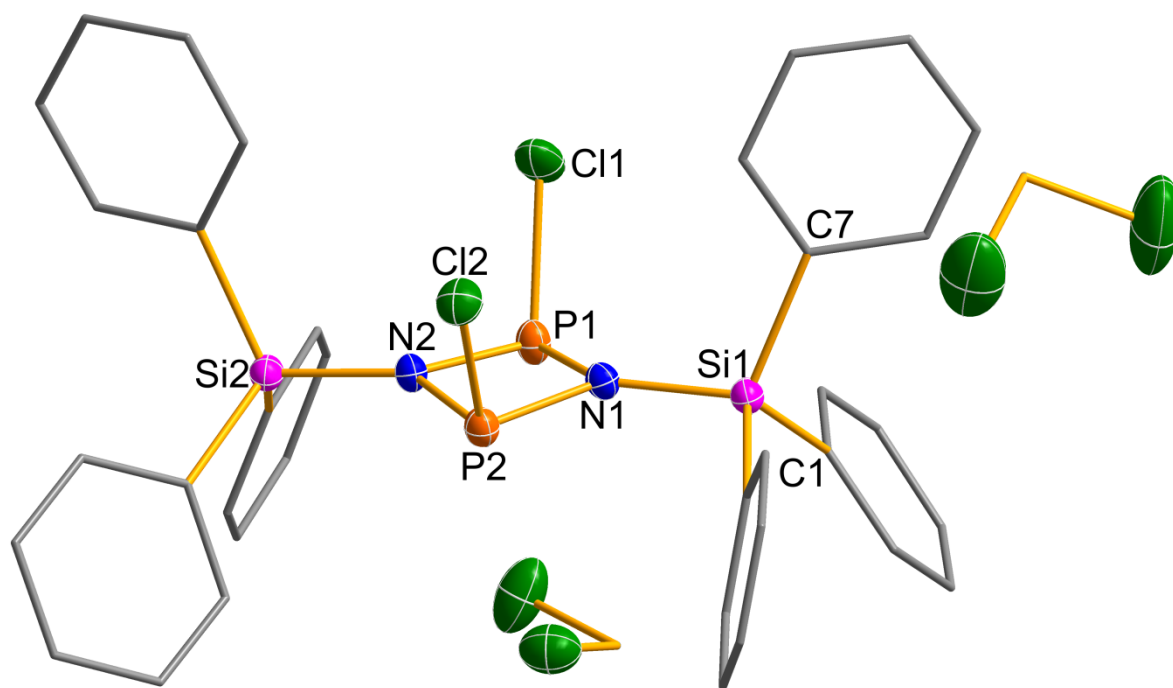
**28**

**Abbildung 79.** Dreistufensynthese unter Bildung von **28**.

Der Diethylether wurde nach Beendigung der Reaktion im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in Toluol gelöst. Das gelöste Produkt wurde zur Kristallisation der Verbindung **28** bei –40 °C aufbewahrt. Es bildete sich ein feiner kristalliner Feststoff nach wenigen Tagen. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Rückstandes zeigte ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 221.9 ppm. Dieses Signal wurde zweifelsfrei der Verbindung **28**

zugeordnet. Die chemische Verschiebung lag in einem charakteristischen Bereich für bereits bekannte Dichlor-*cyclo*-diphospha-diazane.<sup>[13,14,121]</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum waren jedoch noch deutliche Verunreinigungen an, während der Reaktion entstandenem Chlor-tris(trimethylsilyl)silan, erkennbar. Diese unerwünschte Nebenreaktion war bereits von der Synthese anderer Verbindungen mit einer Si–N–P–Cl-Bindungssequenz bekannt und trat besonders stark bei Reaktionen in polaren Lösungsmitteln wie Diethylether und bei hohen Temperaturen auf. Zur Vermeidung dieser Nebenreaktion sollte deshalb bei der Synthese von [CIP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> in *n*-Hexan gearbeitet werden.<sup>[13,18]</sup> Da jedoch das lithiierte Triphenylsilylamin in *n*-Hexan sehr schlecht löslich war, wurde in Et<sub>2</sub>O bei tiefen Temperaturen gearbeitet, um so die Nebenreaktion möglichst zurückzudrängen. Leider war auch hier der prozentuale Anteil des Nebenproduktes mit 63 % im Gegensatz zu 37 % Produkt **28** (Vierring) immer noch sehr hoch.

Da sowohl das Produkt **28** als auch das unerwünschte Chlorsilan aus Toluol bei tiefen Temperaturen kristallisierten, musste das Lösungsmittel verändert werden. Verschiedene Lösungsmittel wurden ausprobiert, bis schließlich der Einsatz von Dichlormethan den gewünschten Erfolg brachte. Der Rückstand wurde in etwas Dichlormethan gelöst, bis sich eine völlig klare Lösung bildete. Daraufhin wurde die Lösung bei –40 °C aufbewahrt. Nach wenigen Tagen bildeten sich kleine farblose Kristalle der Verbindung **28** in einer Ausbeute von 18 %. Die überschüssige Dichlormethanolösung wurde mittels einer Spritze entfernt und verworfen. Bei der Kristallisation der Verbindung **28** für die Einkristallstrukturanalyse wurde schließlich die sehr gute Löslichkeit des Chlorsilans in polaren Lösungsmitteln ausgenutzt und die im Vergleich dazu etwas schlechtere Löslichkeit der Verbindung **28**. Mittels Einkristallstrukturanalytik wurde zweifelsfrei bestätigt, dass es sich bei dem Produkt um die in Abbildung 80 dargestellte Verbindung handelte.

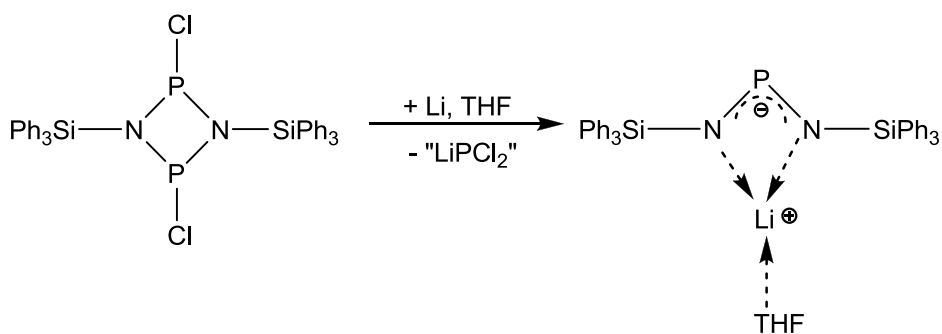


**Abbildung 80.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **28**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.708(2), P1–N2 1.713(2), P1–Cl1 2.1094(10), P2–N1 1.704(2), P2–N2 1.708(2), P2–Cl2 2.1067(10), N1–Si1 1.752(2), Si1–C1 1.861(3), N1–P1–N2 84.27(10), N1–P1–Cl1 103.25(8), N2–P1–Cl1 103.06(8), N1–P2–N2 84.54(10), P1–N1–Si1 134.23(13), N1–Si1–C1 107.89(11), P1–N1–P2–N2 –6.69(11), N2–P2–N1–Si1 –176.96(17), Cl2–P2–N1–P1 –110.65(8), Cl1–P1–N2–Si2 82.16(16).

Die Verbindung **28** kristallisierte mit zwei Molekülen Dichlormethan pro Elementarzelle. Die P–N-Abstände im Vierring entsprachen mit Werten zwischen 1.70 - 1.71 Å einer etwas verkürzten P–N-Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.82 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Sie lagen jedoch im Vergleich zur strukturanalogen terphenylsubstituierten Verbindung  $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  im ähnlichen Bereich ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P–N})_{\text{Ter}} = 1.71 - 1.73 \text{ Å}$ ).<sup>[14]</sup> Aufgrund der leicht polarisierten Eigenschaft der P–Cl-Bindungen im Vierring lagen die Werte für die Bindungen mit 2.11 Å etwas über dem Wert für die Einfachbindung ( $\sum r_{\text{kov}}(\text{P–Cl}) = 2.10 \text{ Å}$ ).<sup>[29]</sup> Mit einem Torsionswinkel von 6.71° lag das Produkt **28** fast planar vor. Die beiden Chloratome standen in *cis*-Stellung. Die Phenylringe der einzelnen Substituenten befanden sich aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung im maximalen Abstand zueinander. Die Abstände und Winkel der Verbindung **28** stimmten sehr gut mit den Werten der bekannten Terphenylspezies  $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  überein.<sup>[14]</sup>



Das neu synthetisierte Dichloro-cyclo-diphospha-diazan sollte nun hinsichtlich seiner Reaktivität gegenüber Reduktionsmitteln untersucht werden, um so zu einem neuen Biradikaloid zu gelangen. Aus Zeitgründen konnten nicht genügend Versuche zur Reduktion vorgenommen werden, da sich die Ausbeute der Verbindung **28** mit 18 % doch sehr gering hielt. Zunächst erfolgte die Reduktion mit Lithium. Als Reaktionsprodukt schien sich ziemlich schnell das Lithiumsalz der Verbindung zu bilden (Abbildung 81).



**Abbildung 81.** Reduktion von **28** mit Lithium in THF unter Bildung des Lithiumsalzes der Verbindung **27**.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 387.18 ppm. Dieses Signal lag im ähnlichen Bereich wie die strukturanaloge Hypersilylspezies **2** ( $\delta(^{31}\text{P})_{\text{Hyp-LiNPN-Salz}} = 380.7 \text{ ppm}$ ). Weitere Reduktionen mit Kaliumgrafit und Magnesium führten bis jetzt noch nicht zum gewünschten Biradikaloid. Die aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen aus den bisher durchgeführten Reduktionen zeigten vermehrt kleine Signale im Hochfeld um 100 - -50 ppm. Das spricht für eventuell entstandene Polyphosphane aus den Reduktionen. Weitere Zuordnungen konnten nicht angestellt werden aufgrund der Vielzahl der Signale. Weitere Reduktionen konnten aufgrund der fehlenden Zeit nicht weiter untersucht.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die erfolgreiche Isolierung eines damals nur intermediär beobachteten hypersilyl-stabilisierten Phosphorbiradikaloids, und damit die Erweiterung der Gruppe-15-Biradikaloide.<sup>[5]</sup> Es gelang, das Produkt **1** erfolgreich zu synthetisieren und zu isolieren. Die vollständige analytische Untersuchung und Charakterisierung der Verbindung **1** ermöglichte es, das Produkt **1** vergleichend in Reaktivität und Stabilität mit dem bereits aus unserem Arbeitskreis bekannten terphenylstabilisierten Phosphorbiradikaloid (**1Ter**)  $[P(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ <sup>[5]</sup> gegenüberzustellen. Mit Hilfe von Stabilitätsuntersuchungen von **1** in verschiedenen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen, gelang es weiterhin, den bisher noch unbekannten  $\beta$ -Käfig **3** des Biradikaloids **1** zu erhalten. Diese Erkenntnis zeigte uns, dass die Verbindung **1** zwar bei Raumtemperatur im Festkörper unter Argon sehr stabil war, jedoch in unpolaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel *n*-Hexan oder Pentan sehr schnell dimerisierte und das thermodynamisch stabilere  $\beta$ -Isomer **3** bildete. Im Vergleich zum **1Ter** schränkte diese Dimerisierung die Umsetzung von **1** in unpolaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur sehr ein. Es konnte gezeigt werden, dass die Verbindung **1** bei Raumtemperatur in polaren organischen Lösungsmitteln eine sehr hohe Reaktivität aufwies und es bei der Umsetzung des Biradikaloids **1** in DME schon nach wenigen Sekunden zu einer Verfärbung der Lösung und einer Reaktion zwischen **1** und DME kam. Es bildete sich ein bisher noch unbekannter [2.1.1]-Heterobicyklus **2**, durch die Zersetzung des DME unter Abspaltung von Methanol und gleichzeitigen Bildung des Methyl-Vinyl-Ethers, welcher das Biradikaloid **1** überbrückte.

Durch die erfolgreiche Addition von Doppel- und Dreifachbindungssystemen an **1** konnte die Gruppe der [2.1.1]-Heterobicyklen um weitere Verbindungen wie dem  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2((\text{CH}_3)_2\text{CO})$  (**9**) oder dem  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2(\text{CS}_2)$  (**10**), dem  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2\text{CN}(\text{CH}_3)$  (**11**) und dem  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2(\text{C}_2((\text{CH})_6)_2)$  (**12**) erweitert werden. Aufgrund der höheren Elektronendichte im  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Vierring des Biradikaloids **1**,  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$ , im Vergleich zum  $[P(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$  konnte anhand dieser Additionsreaktionen die höhere Reaktivität der Verbindung **1**  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  im Vergleich zum **1Ter**,  $[P(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ , bewiesen werden. Durch den Einsatz von fluorierten Edukten, wie zum Beispiel dem Hexafluorisopropanol, konnte die Rehalogenierung des Phosphor-Biradikaloids **1** beobachtet werden. Die ähnliche Reaktion bestätigte sich auch bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{CuCl}$ . Die chlorierte Ausgangsverbindung  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  bei der Biradikalsynthese wurde bei dieser Umsetzung isoliert.

Der Einsatz verschiedener organischer Azide mit **1** erweiterte die Gruppe der bereits 1990 von Niecke *et al.* synthetisierten 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadiene um neue Produkte

mit Hilfe eines anderen Syntheseweges.<sup>[98,99]</sup> Durch den Einsatz verschieden organischer substituierter Azide, wie zum Beispiel dem Terphenyl-N<sub>3</sub>, dem Diisopropylphenyl-N<sub>3</sub>, dem Trityl-N<sub>3</sub> oder dem Supermesityl-N<sub>3</sub>, konnte ein unterschiedliches Spektrum an Produkten beobachtet und isoliert werden. Neben der Bildung der symmetrischen 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadiene (**13**, **15** und **16**) konnte das terminal substituierte Pentadien (**14**) durch den Einsatz des Terphenyl-N<sub>3</sub> gewonnen werden und weiterhin ein völlig neues Produkt **17**, ein Phosphetidin, mit Hilfe der Umsetzung von Supermesityl-N<sub>3</sub>.

Wie bereits bei den Reaktionen verschiedener Isonitrile mit **1Ter** [P( $\mu$ -N<sub>Ter</sub>)]<sub>2</sub>, gelang es bei der Umsetzung von **1** mit dieser Substanzklasse, durch den Einsatz verschiedener organischer Reste an der funktionellen Isonitrilgruppe, unterschiedliche Produkte zu synthetisieren. Neben den *Cyclo*-pentadienen **19** und **20** und dem *Cyclo*-pentan-1,3-diyl **23** kam es weiterhin zur Bildung der [2.1.0]-Heterobicyklen **21** und **24** und den beiden Di-*cyclo*-dipentadienen **25** und **26** durch den Einsatz von Diisonotriolen. Im Vergleich mit den bisher bekannten Produkten aus unserem Arbeitskreis, konnte bei den hier synthetisierten Verbindungen (**19** - **21** und **23** - **26**) kein so stark ausgeprägter Biradikalcharakter verzeichnet werden.<sup>[10]</sup>

Durch Umsetzungen der Produkte **21** und **23** mit Kohlenstoffdisulfid und Aceton wurde der geringe Biradikalcharakter der Produkte deutlich. Wegen der zu großen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Hyp-Gruppen kam es zu der Wanderung der Hypersilylgruppe vom cyclischen Stickstoffatom zum exocyclischen Stickstoff der funktionellen Isonitrilgruppe am Pentadien. Dieser Umstand beeinflusste den geringen Biradikalcharakter der Verbindungen **19**, **20**, **25** und **26** sehr stark.

Die Einführung eines neuen sterisch anspruchsvollen Restes, dem Triphenylsilylrest, und die damit verbundene Synthese eines neuen Dichlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazans konnten gezeigt werden. Reduktionsversuche dieses neuen Vierrings **27** brachten bis zum jetzigen Zeitpunkt leider keinen Erfolg bei der Erweiterung der Gruppe-15-Biradikaloide.

Dieser Ansatz könnte bei zukünftigen Arbeiten auf diesem Themengebiet weiter verfolgt werden. Durch die erfolgreiche Synthese dieses neuen Biradikaloids könnten die beiden sterischen anspruchsvollen Triphenylsilylgruppen mit Hilfe eines geeigneten Reagenz wie zum Beispiel CsF entfernt und ein „nacktes P<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>2-</sup>“, synthetisiert werden. Der katalytische Einsatz der 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-pentadiene könnte untersucht werden und somit eine praktische Anwendung dieser Produkte in der Katalyse gefunden werden. Weiterhin ist die Erweiterung von zwei zu vier Radikalzentren innerhalb eines Moleküls durch Verknüpfung zweier P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierringe ein Themengebiet, welches in der Zukunft ein großes Interesse finden könnte.

Eine mögliche Anwendung könnte das Biradikaloid **1** in der Radikal-Batterie finden, wie bei der Arbeitsgruppe von Sekiguchi *et al.* im Jahr 2014.<sup>[122]</sup>

## 5. Anhang

### 5.1 Details zu den quantenchemischen Rechnungen

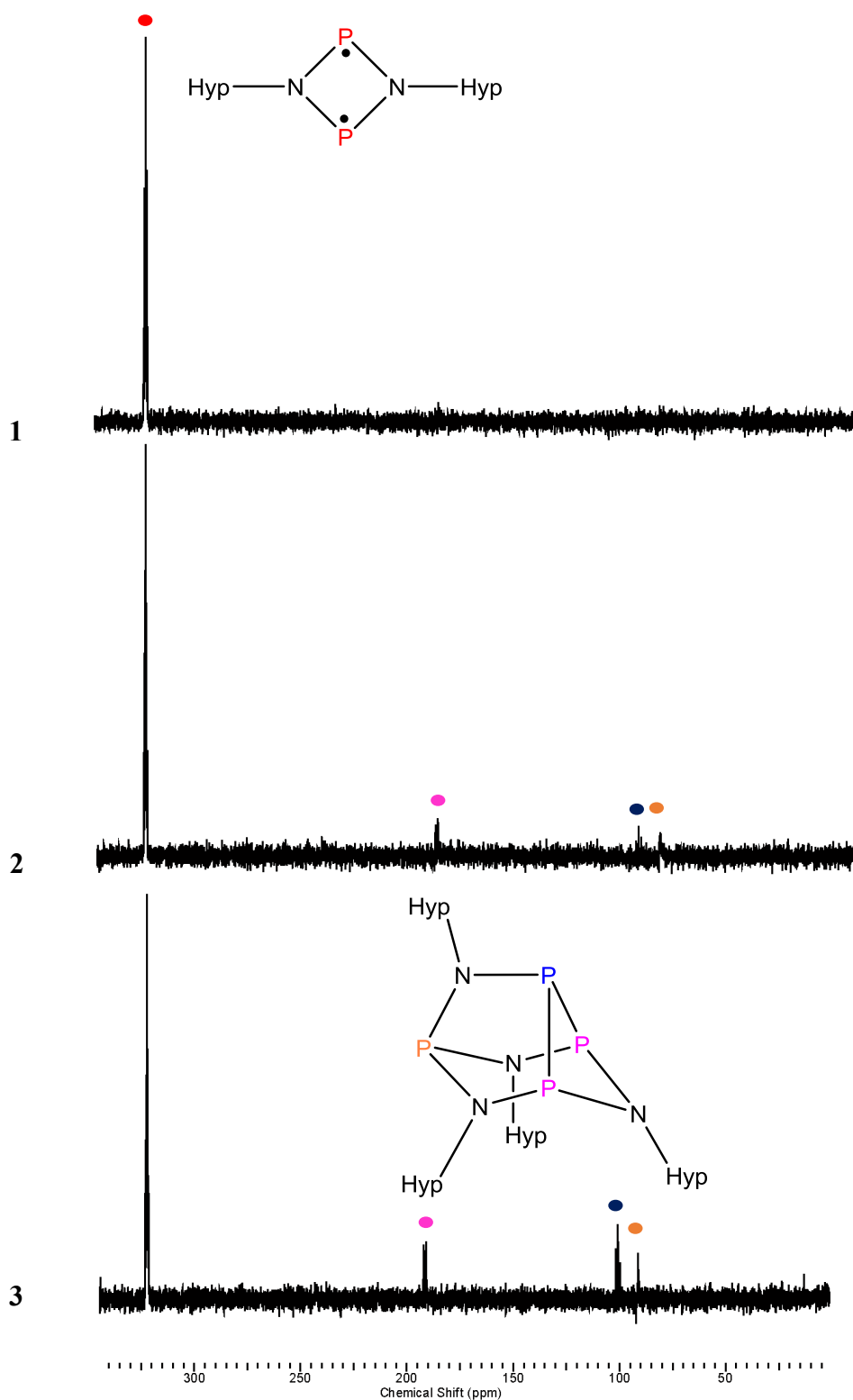
Mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen auf dem DFT-Niveau mit dem pbe1pbe Funktional und dem 6-31g(p,d) Basissatz wurden Strukturoptimierungen, Frequenzberechnungen, Berechnungen zu NMR-Daten und NBO-Analysen ausgewählter Produkte durchgeführt. Auf der Grundlage von CASSCF(2,2) Verbindung **1** -, CASSCF(4,4) Verbindung **19**, **20**, **23** - und CASSCF(6,6) **25**, **26** -Rechnungen wurde der Biradikalcharakter der einzelnen Verbindungen berechnet. Im folgenden Abschnitt finden sich die Ergebnisse zu den jeweiligen Berechnungen.

**Tabelle 9.** Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen der einzelnen Verbindungen.

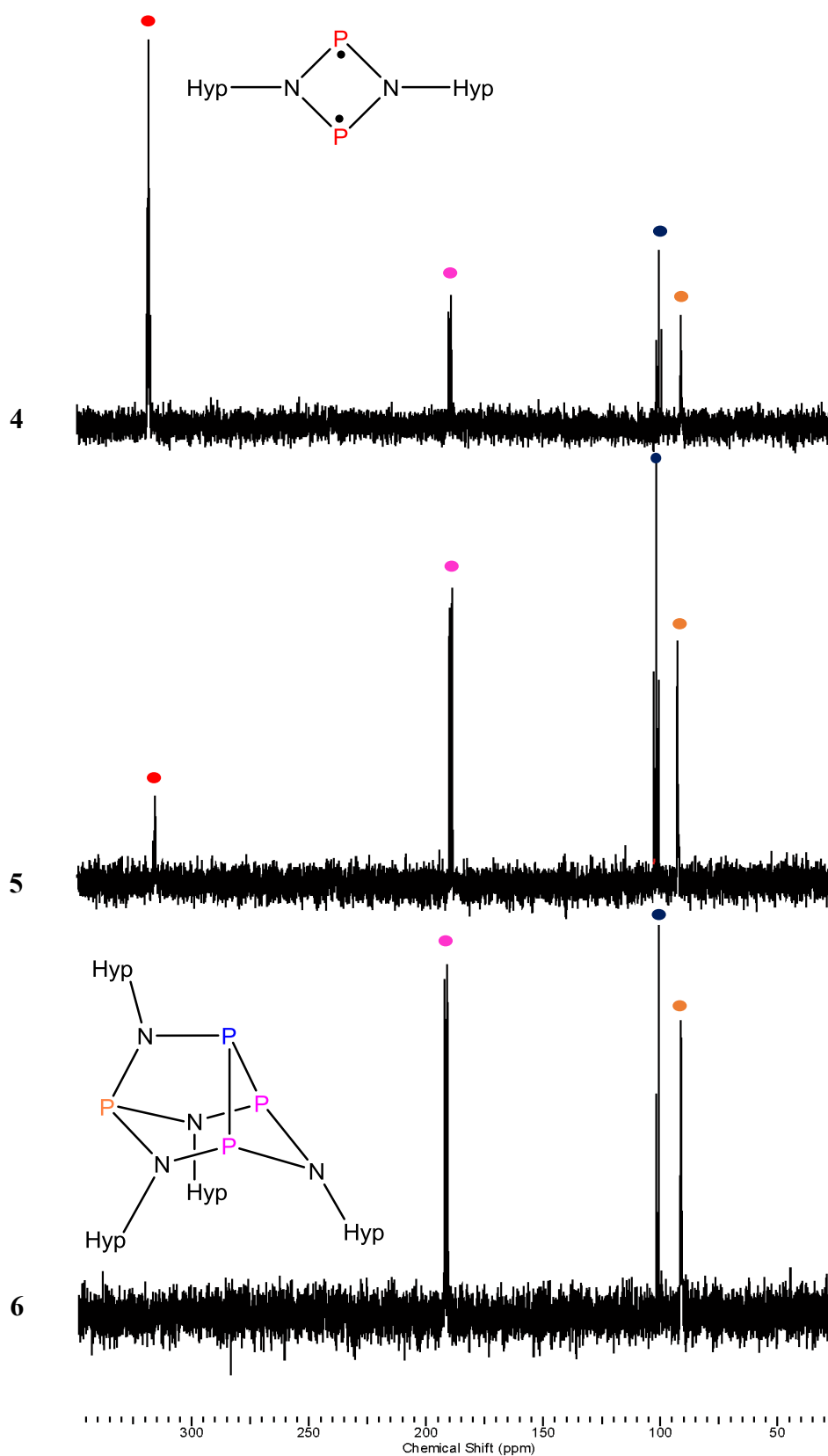
Produkt	$\delta(^{31}\text{P})_{\text{ber.}}^{[a]}$	$G^\circ$ [a.u.]	$\Delta G^\circ$ [kJ/mol]	$\beta$ [%]
$\beta$ -[(HypN) <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ] ( <b>3</b> )	-	-6234.8294	16.02	-
$\alpha$ -[(HypN) <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ]	-	-6234.8233		-
[SeP( $\mu$ -NHyp)] <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	268 ppm	-	-	-
[SP( $\mu$ -NHyp)] <sub>2</sub> ( <b>6</b> )	270 ppm	-	-	-
[Hyp-NPN-(TMS)PN-Hyp] ( <b>13</b> )	-	-4287.5507	4.2	-
[Hyp-NPN-(Hyp)PN-TMS]	-	-4287.5491		-
[Hyp-NPN-(CPh <sub>3</sub> )PN-Hyp] ( <b>16</b> )	-	-4610.5614	26.78	-
[Hyp-NPN-(Hyp)PN-CPh <sub>3</sub> ]	-	-4610.5512		-
[Hyp <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> CN-DMP] ( <b>19</b> )	-	-	-	10.3
[Hyp <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> CNMe <sub>3</sub> ] ( <b>20</b> )	-	-	-	10.4
[Hyp <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> CN <sup>Ter</sup> ] ( <b>23</b> )	-	-	-	29
[Hyp <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>25</b> )	-	-	-	9.9
[(Hyp <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> CNC <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] ( <b>26</b> )	-	-	-	10

<sup>[a]</sup> Berechnete chemische Verschiebungen auf 328.33 ppm referenziert/kalibriert ( $\delta(\text{PH}_3) = 605.125$  ppm).

## 5.2 Zeitabhängiges $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer Probe der Verbindung 1 aufgenommen in *n*-Hexan (extern kalibriert auf $\text{C}_6\text{D}_6$ ) über 24 Stunden



**Abbildung 82.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-(300MHz)-Spektrum von  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  in *n*-Hexane bei 25 °C zum Anfang (1), nach 4 Stunden (2) und nach 8 Stunden (3).



**Abbildung 83.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-(300 MHz)-Spektrum von  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  in *n*-Hexane bei 25 °C nach 14 Stunden (4), nach 16 Stunden (5) und nach 24 Stunden (6).

### 5.3 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse (650 °C) im Hochvakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel bei den Reaktionen wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet. Dichlormethan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde nach einer Literaturvorschrift<sup>[123]</sup> gereinigt und erst über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , dann über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und frisch destilliert. Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME), Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) und Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan und *n*-Pentan wurden über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Aceton wurde über Molsieben getrocknet, anschließend frisch destilliert und weiterhin über Molsieben aufbewahrt. Fluorbenzol und Acetonitril wurden über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten (Tabelle X) oder nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt.

**Tabelle 10:** Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
Schwefel	Apolda (99%)	sublimiert
Selen	Merck (99%)	sublimiert
Lithium	Merck (99%)	-
Magnesium	Merck (99.5%)	-
$\text{Me}_3\text{SiCl}$	Merck (99%)	destilliert
$\text{Ph}_3\text{SiCl}$	Aldrich (96%)	-
$\text{P}_4$	Universität Bielefeld	sublimiert
TEMPO	Alfa Aesar (98%)	sublimiert
$\text{GaCl}_3$	ABCR (99%)	sublimiert
18-Krone-6	Ferak Berlin GmbH (99%)	sublimiert
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	Acros	-



1,4-Diaminobutan	Fluka AG (puriss.)	destilliert
CS <sub>2</sub>	ABCR	destilliert
CO <sub>2</sub>	Air Liquide (99.9%)	-
CsF	Altbestand	-
Tolan	Aldrich (99%)	sublimiert
[(Et <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> H][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	Altbestand	destilliert
Cu(I)Cl; wasserfrei	Riedel de Haen	-
d <sub>6</sub> -DMSO	Aldrich	destilliert; über CaH <sub>2</sub>
d <sub>2</sub> -CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Aldrich	destilliert; über P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
d <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	Aldrich	Destilliert, über Natrium
<hr/> Literaturbekannte Synthesen: Isonitrile/Diisonitrile <sup>[107,108]</sup> , TosN <sub>3</sub> <sup>[124]</sup> , TerN <sub>3</sub> <sup>[14]</sup> , HypNH <sub>2</sub> , HypNHPCl <sub>2</sub> , [CIP(μ-NHyp)] <sub>2</sub> <sup>[13]</sup> , KC <sub>8</sub> <sup>[125]</sup> , Mes <sup>*</sup> N <sub>3</sub> /DippN <sub>3</sub> /Ph <sub>3</sub> CN <sub>3</sub> <sup>[126]</sup> .		

## 5.4 Analysemethoden

### *Einkristallstrukturanalyse*

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-2013*)<sup>[127]</sup> gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-2013*)<sup>[128]</sup> verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).<sup>[129]</sup> Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

### *NMR-Spektroskopie*

<sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-, <sup>1</sup>H-, und <sup>29</sup>Si-INEPT-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. <sup>13</sup>C-NMR: d<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 128.4 ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 54.0 ppm; <sup>1</sup>H-NMR: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 7.16 ppm, d<sub>6</sub>-DMSO: 2.5 ppm.

### *IR-Spektroskopie*

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

### *Raman-Spektroskopie*

Für die Aufnahme der Spektren wurde entweder ein a) Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul ausgerüstet mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) verwendet oder ein b) LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1  $\mu\text{m}$ ) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

### *Elementaranalyse*

Verwendet wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/SMikroanalysator TruSpec-932 von Leco.

### *Schmelzpunkte/DSC*

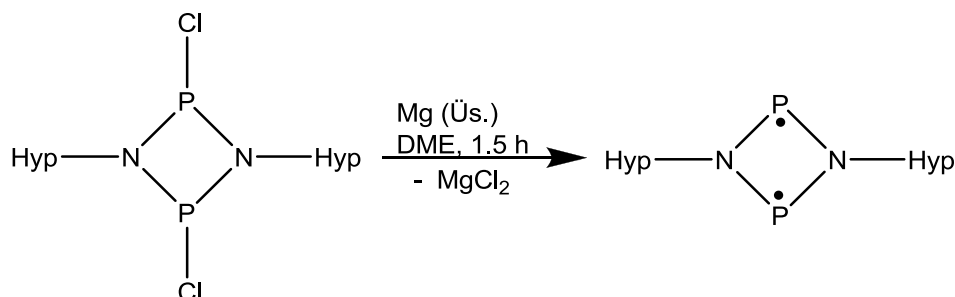
Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20°C/min (Klärpunkte werden angegeben). DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 5°C/min) wurde verwendet.

### *TGA-Messungen*

TGA-Messungen wurden an einer Setaram LapSys 1600 TGA-DSC unter Argon mit einer Heizrate von 5°C/min durchgeführt. Massenverluste wurden über die Ableitung der TG-Kurve ausgewertet (dTG-Kurve). Die Temperaturen der Massenverluste wurden über die Integration der dTG-Kurve bestimmt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen dem interpolierten Schnittpunkt der Tangente an den Wendepunkt der dTG-Kurve mit der interpolierten Basislinie der dTG-Kurve. Alle Daten wurden unter Verwendung der Setsoft 2000 Software erhalten.

## 5.5 Experimentaltteil

### Darstellung von $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$ (**1**)

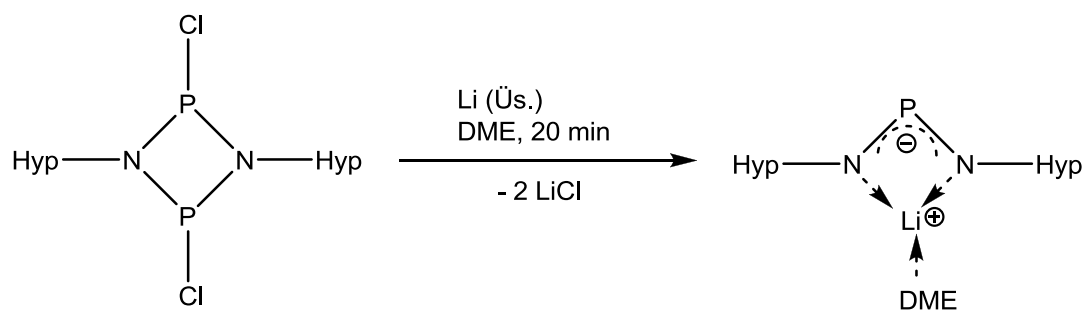


650 mg  $[\text{CIP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.99 mmol) werden in einen Kolben zu einem Überschuss an aktiviertem Magnesium gegeben, das Magnesium wurde eine Woche durch Rühren mit einem Glasrührfisch aktiviert, und in 10 mL DME gelöst. Die daraus resultierende farblose Reaktionslösung wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe schlägt dabei von farblos nach pink um und die Lösung trübt sich während der Reduktion immer weiter ein. Nach 1.5 h wird die Reduktion beendet und die Reaktionslösung vom überschüssigen Magnesium mit Hilfe einer G4-Fritte extrahiert. Die klare rote Lösung wird zur Kristallisation bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  für 24 h in den Gefrierschrank gestellt. Die anschließend überstehende orange Lösung wird mit einer Spritze entfernt und verworfen. Der rote Rückstand wird vollständig in 10 mL *n*-Hexan gelöst und bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, wobei sich die Lösung erneut eintrübt, durch das bei der Reduktion entstandene Magnesiumchlorid. Die rote Lösung wird über einer G4-Fritte filtriert um das entstandene  $\text{MgCl}_2$  zu entfernen. Das Filtrat wird etwa zur Hälfte (4 mL) eingengt bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar und einer Temperatur von  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Das Filtrat wird zur Kristallisation über Nacht bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 24 h bilden sich leuchtend rote Kristalle in der Mutterlauge. Die Mutterlauge wurde mit Hilfe einer Spritze entfernt und der pinke Feststoff im Vakuum getrocknet. Kristalle der Verbindung **1** werden in einer gesättigten *n*-Hexan Lösung gewonnen bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Ausbeute von 0.25 g (0.34 mmol, 44 %).

**Smp.:**  $205\text{ }^\circ\text{C}$ . **EA. % gefunden (ber.):** C 36.39 (35.76), N 4.79 (4.72), H 9.30 (9.34).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  extern, 101.25 MHz):  $\delta = 322.4$  (quin., 2P,  $^1J(^{31}\text{P}-^{14}\text{N}) = 44.16$  Hz).  $^1\text{H}$ -NMR (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  extern, 250.13 MHz):  $\delta = 0.34$  (s, 54H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  extern, 75.5 MHz):  $\delta = 1.13$  (s, 18C,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  extern, 59.63 MHz):  $\delta = -35.50$  -  $-34.56$  (m, 2Si,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ),  $-13.65$  -  $-12.41$  (m,

$^6\text{Si}$ ,  $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 3.35 \text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ . **IR** (ATR, 25°C, 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2949 (m), 2893 (w), 1439 (vw), 1396 (w), 1242 (s), 1011 (w), 970 (w), 910 (w), 822 (vs), 744 (s), 687 (s), 623 (s), 579 (m), 559 (m), 532 (w). **Raman** (633 nm, 25°C, 4 acc., 20 sec.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950 (3), 2892 (8), 1404 (1), 1259 (1), 1240 (1), 1136 (1), 1115 (1), 1069 (1), 835 (1), 743 (1), 686 (3), 625 (7), 587 (1), 429 (1), 303 (2), 216 (3), 163 (10), 114 (3), 102 (3). **MS** (CI pos., *iso*-Butan);  $m/z$  (%): 247 (1)  $[\text{Hyp}]^+$ , 264 (2)  $[\text{HypNH}_3]^+$ , 292 (2)  $[\text{HypNP}]^+$ , 555 (2)  $[\text{HypNPNHyp}]^+$ , 584 (100)  $[\text{M}]^+$ , 585 (67)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

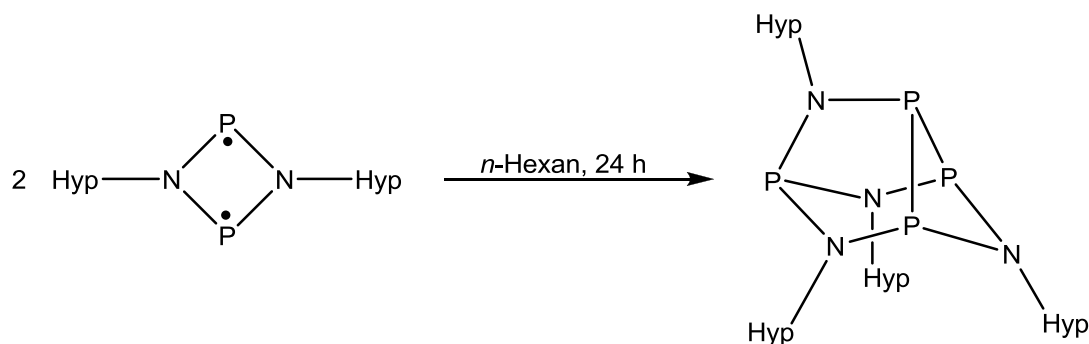
## Darstellung von [(HypN)<sub>2</sub>P]Li · DME (2)



0.85 g [ClP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> (1.3 mmol) werden zusammen mit einem Überschuss an Lithium zusammengegeben und in 20 mL DME gelöst. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur gerührt wobei sich die anfangs pinke Reaktionslösung nach wenigen Minuten grün verfärbt. Die Lösung wird weitere 20 Minuten stark gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und zurück bleibt ein sirupöser oranger Rückstand. Dieser wird in wenigen mL *n*-Hexan gelöst und zur Kristallisation bei –40 °C aufbewahrt. Es ist nicht möglich, die Verbindung **2** zu isolieren.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> extern, 101.25 MHz):  $\delta$  = 380.7 (s, 1P).

### Darstellung von $\beta$ -[(HypN)<sub>4</sub>P<sub>4</sub>] (3)



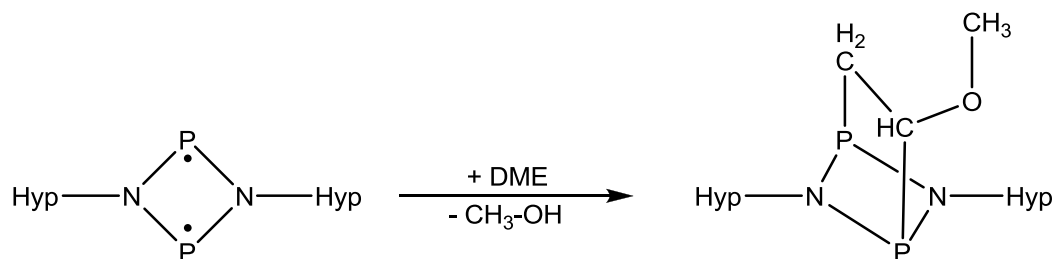
[P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> (0.651 g, 0.99 mmol) und ein Überschuss an aktiviertem Magnesium (0.172 g, 4.0 mmol) werden zusammengegeben und in 10 mL DME gelöst. Die daraus resultierende farblose Reaktionslösung wird 1.5 Stunden bei Raumtemperatur stark gerührt. Nach etwa einer Stunde färbt sich die anfangs farblose Lösung pink und trübt sich ein. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung mittels einer Fritte (F4) filtriert um das überschüssige Magnesium zu entfernen. Die Reaktionslösung wird bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  über Nacht gelagert wobei das Rohprodukt ausfällt. Das Lösungsmittel wird mit Hilfe einer Spritze abgenommen und anschließend wird das Rohprodukt mit 10 mL  $n$ -Hexan extrahiert und filtriert (G4) um Magnesiumchlorid abzutrennen. Das pinke Filtrat wird einen Tag weiter gerührt bei Raumtemperatur wobei sich die Lösung langsam entfärbt. Anschließend wird die Reaktionslösung eingeeengt und das Rohprodukt in  $n$ -Hexan bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehen gelassen. Nach 24 Stunden bilden sich gelbliche Kristalle in der gesättigten Lösung. Es können 0.223 g (0.19 mmol, 19 %) des  $\beta$ -[(HypN)<sub>4</sub>P<sub>4</sub>] als leicht gelben kristallinen Feststoff erhalten werden.

**Smp.:**  $215\text{ }^{\circ}\text{C}$  (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 36.94 (36.99), N 4.79 (4.87), H 9.30 (8.68). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (25  $^{\circ}\text{C}$ , C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.25 MHz):  $\delta$  = 90.8 (m, 1P, PN<sub>3</sub>), 100.2 (t, 1P,  $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$  = 132.34 Hz, PPP), 191.0 (dd, 2P,  $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$  = 132.34 Hz,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$  = 20.22 Hz, PPP). **<sup>1</sup>H-NMR** (25  $^{\circ}\text{C}$ , C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250.13 MHz):  $\delta$  = 0.40 (s, 27H), 0.45 (s, 54H), 0.59 (s, 27H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (25  $^{\circ}\text{C}$ , C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 0.13 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (25  $^{\circ}\text{C}$ , C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 59.63 MHz):  $\delta$  =  $-28.73$  -  $-27.76$  (m),  $-15.33$  -  $-14.05$  (m),  $-14.02$  -  $-13.01$  (m). **IR** (ATR, 25  $^{\circ}\text{C}$ , 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2949 (w), 2893 (w), 1595 (vw), 1495 (vw), 1439 (w), 1396 (w), 1309 (w), 1240 (s), 982 (w), 947 (w), 816 (vs), 789 (vs), 760 (s), 750 (s), 681 (s), 623 (s), 559 (m). **Raman** (633 nm, 25  $^{\circ}\text{C}$ , 5 acc., 30 sec.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950 (1), 2893 (3), 1262 (1), 1241 (1), 1008 (1), 838 (1), 748 (1), 685 (3), 634 (10), 561 (1), 550 (1), 469 (3), 450 (2), 435 (1), 425 (1), 410 (1), 392 (1), 379 (1), 341 (2), 302 (1), 243 (1), 173 (10). **MS** (CI pos., *iso*-Butan);  $m/z$

(%): 247 (1)  $[\text{Hyp}]^+$ , 292 (4)  $[\text{HypNP}]^+$ , 927 (2)  $[\text{HypN}_2\text{P}_2\text{HypN}_2\text{P}_2\text{Hyp}]$ , 1174 (3)  $[\text{M}]^+$ , 1175 (2)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



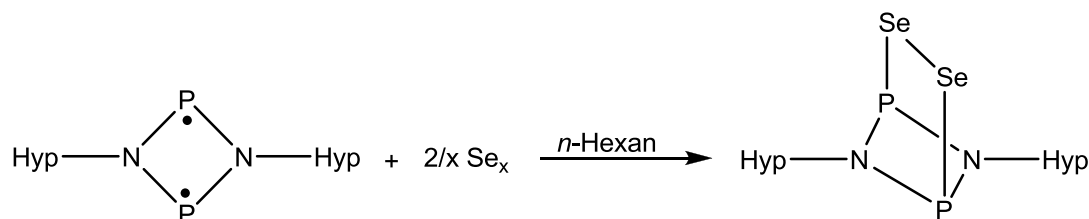
### Darstellung von $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ (4)



25 mg  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})_2]$  (0.043 mmol) werden in 3 mL DME gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs grell pinke Reaktionslösung färbt sich schnell orange. Die Reaktionslösung wird noch weitere 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und zurück bleibt ein oranger öliger Rückstand. Dieser wird in wenig *n*-Hexan gelöst und bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt, nach einer Woche bilden sich farblose Kristalle der Verbindung **4** ( $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) in einer Ausbeute von 23.5 mg (0.037 mmol, 85 %).

**Smp.:**  $171\text{ }^\circ\text{C}$  (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 39.44 (39.21), N 4.43 (4.35), H 9.42 (9.40).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta = 249$  (d, 1P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 33.4\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH}_2$ ), 276 (d, 1P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 33.4\text{ Hz}$ ,  $\text{PCH-O}$ ).  **$^1\text{H}$ -NMR** (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz):  $\delta = 0.29$  (s, 54H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta = 1.09$  (s, 18C,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.83 (s, 1C,  $\text{P-CH}_2$ ), 58.25 (s, 1C,  $\text{O-CH}_3$ ), 86.76 (s, 1C,  $\text{O-CH}$ ).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.63 MHz):  $\delta = -37.40$  -  $-36.23$  (m, 2Si,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ),  $-16.25$  -  $-14.71$  (m, 6Si,  $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 3.56\text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ).

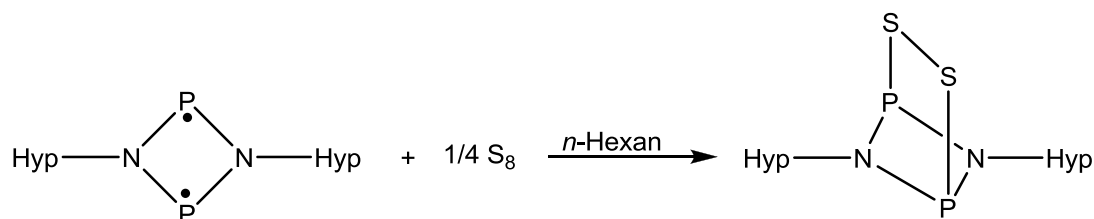
### Darstellung von $[\text{SeP}(\mu\text{-NHyp})]_2$ (**5**)



3.8 mg  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.0065 mmol) und 1.4 mg Selen (0.018 mmol) werden in 5 mL *n*-Hexan gelöst. Die daraus resultierende graue Reaktionslösung wird anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird nach Beenden der Reaktion mittels einer G4-Fritte filtriert um ungelöstes Selen abzutrennen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und zurück bleibt ein ölig gelb-oranger Rückstand. Der Rückstand wird mittels  $\text{C}_6\text{H}_6$  extrahiert und zur Kristallisation bei Raumtemperatur aufbewahrt. Es bilden sich keine Kristalle. Das Produkt **5** kann nicht isoliert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta = 266.47$  (s., 2P).  $^1\text{H}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz):  $\delta = 0.29$  (s, 54H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.63 MHz):  $\delta = -38.21$  -  $-37.28$  (m, 2Si,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ),  $-17.01$  -  $-16.11$  (m, 6Si,  $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 3.35$  Hz,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ).

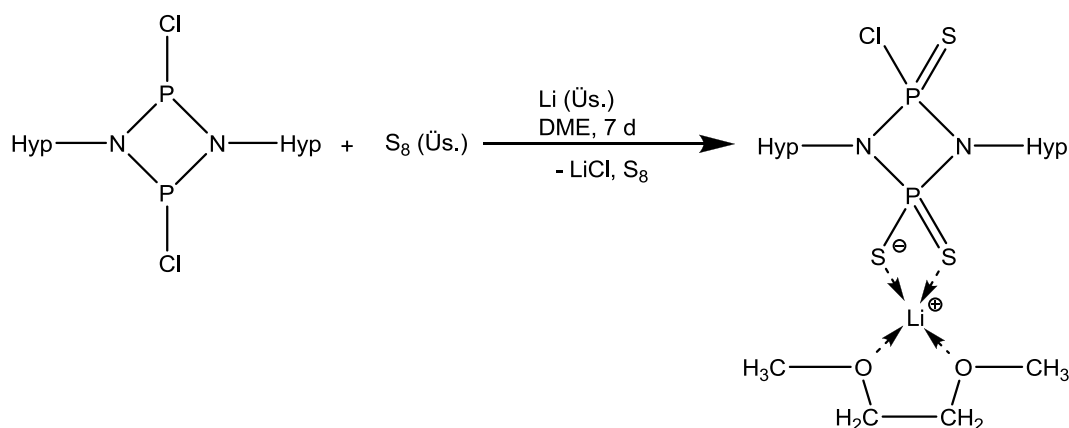
### Darstellung von [SP( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> (6)



Zu einer gut gekühlten ( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) Lösung von 42 mg **1** (0.0718 mmol) gelöst in 5 mL *n*-Hexan werden unter Rühren mittels einer Spritze 5 mL einer Lösung von 16.8 mg elementaren Schwefels (0.072 mmol) gelöst in *n*-Hexan gegeben. Die anfangs pinke Reaktionslösung färbt sich bei der tropfenweisen Zugabe der Schwefellösung grün-gelblich. Die Reaktionslösung wird bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  noch weitere 20 Minuten gerührt. Die immer noch kühle Lösung wird dann mittels einer G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum um die Hälfte eingeeengt und die gesättigte *n*-Hexan Lösung zur anschließenden Kristallisation bei Raumtemperatur aufbewahrt. Es bilden sich keine Kristalle in der stark gesättigten Reaktionslösung. Das Produkt **6** kann nicht isoliert werden.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta = 276.42$  (s., 2P).  **$^1\text{H}$ -NMR** (25  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz):  $\delta = 0.28$  (s, 54H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.63 MHz):  $\delta = -39.08$  -  $-38.28$  (m, 2Si,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ),  $-18.31$  -  $-17.24$  (m, 6Si,  $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 3.21\text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ).

## Darstellung von $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2(\text{ClS}_3)\text{LiC}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ (7)

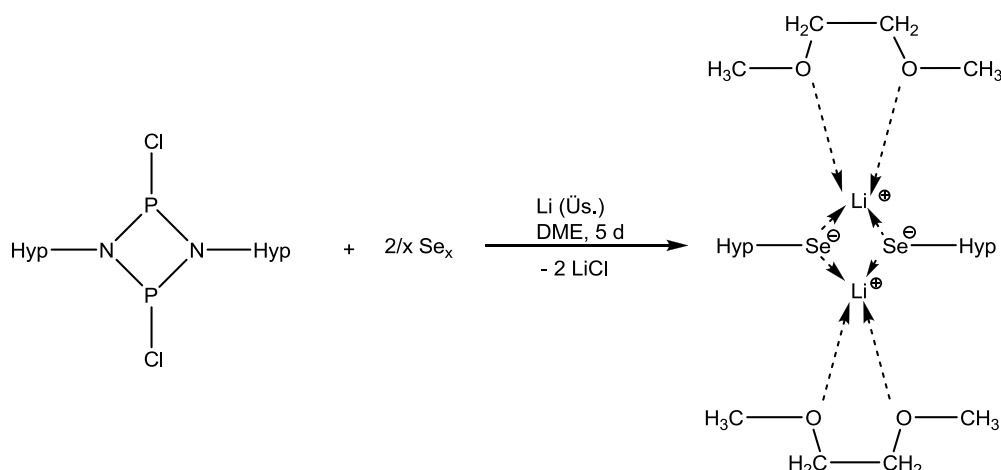


$[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.635 g, 0.97 mmol), Schwefel (0.263 g, 1.03 mmol) und ein Überschuss an Lithium (0.452 g, 65.13 mmol) werden zusammen in einen Kolben gefüllt und anschließend in 15 mL DME gelöst. Die anfangs leicht gelbe Reaktionslösung wurde anschließend für 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach 45 Minuten färbt sich die zu Beginn gelbliche Lösung dunkel braun. Beim Beenden der Reaktion weist die Reaktionslösung eine dunkel grüne Farbe auf. Diese dunkel grüne Lösung wird filtriert (F4) um das übrige Lithium abzutrennen. Das Lösungsmittel wird darauf im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand mit *n*-Hexan (15 mL) zweimal extrahiert. Das farblose Filtrat wird erneut filtriert (F4) um das entstandene Lithiumchlorid zu entfernen. Das Lösungsmittel wird vom Filtrat entfernt und zurück bleibt ein farbloser Feststoff. Dieser Rückstand wird mit Hilfe einer geringen Menge an deuteriertem Benzol gelöst und es bilden sich bei Raumtemperatur farblose Kristalle der Verbindung 7 ( $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2(\text{ClS}_3)\text{LiC}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) mit einer Ausbeute von 0.056 g (0.07 mmol, 7 %).

**Smp.:** 116 °C (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 32.46 (30.61), N 3.44 (2.13), H 7.93 (5.79), S 11.82 (13.65).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta = 53.5$  (d, 1P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 17.40$  Hz,  $\text{P}-\text{S}_2$ ), 84.0 (d, 1P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 17.40$  Hz,  $\text{P}-\text{S}(\text{Cl})$ ).  **$^1\text{H}$ -NMR** (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz):  $\delta = 0.66$  (s, 54H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.98 (s, 4H,  $(\text{CH}_2)$ ), 3.06 (s, 6H,  $\text{O}-(\text{CH}_3)$ ).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.63 MHz):  $\delta = -43.07$  -  $-42.15$  (m,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ),  $-13.82$  -  $-12.62$  (m,  $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.28$  Hz,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3340 (w), 2947 (m), 2924 (m), 2891 (m), 2852 (w), 2349 (vw), 2146 (vw), 1923 (vw), 1863 (vw), 1633 (w), 1622 (w), 1454 (w), 1398 (w), 1383 (w), 1377 (w), 1365 (w), 1242 (m), 1192 (w), 1082 (m), 1028 (w), 966 (m), 825 (vs), 748 (s), 729 (s), 678 (s), 625 (s), 600 (s), 575 (m), 555 (m), 528 (m). **Raman** (633 nm, 25 °C, 1 acc., 40 sec.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2952 (4), 2929 (2), 2894 (9), 2858 (2), 2851 (2), 1473 (1), 1455 (1), 1408 (1), 1264 (1), 1242 (1), 874 (1), 839 (1), 812 (1), 754 (1), 734

(1), 690 (2), 633 (7), 473 (2), 439 (1), 415 (1), 376 (5), 306 (1), 231 (2), 221 (7), 175 (9), 153 (10), 84 (7). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); m/z (%): 247 (15) [Hyp]<sup>+</sup>, 264 (3) [HypNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 355 (25) [HypNPPS]<sup>+</sup>, 584 (19) [[P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 585 (16) [[P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 620 (3) [[P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub>+Cl]<sup>+</sup>, 651 (3) [[P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub>+ClS]<sup>+</sup>

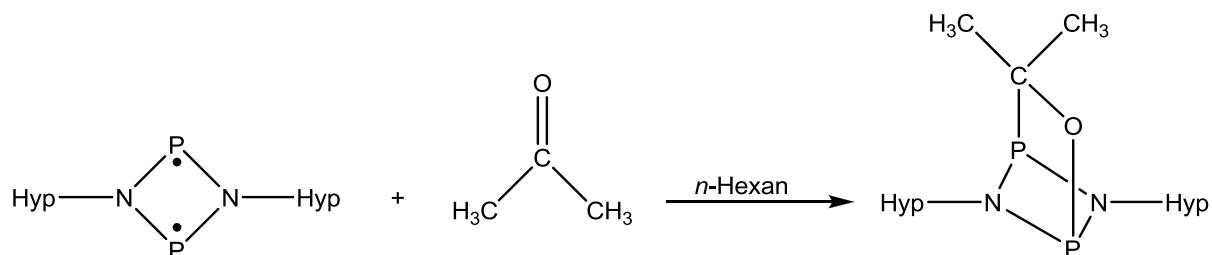
## Darstellung von $[\text{Li}(\mu\text{-SeHyp})]_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_2$ (**8**)



$[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.134 g, 0.20 mmol), Selen (0.062 g, 0.79 mmol) und ein Überschuss an Lithium (0.141 g, 20.30 mmol) werden zusammengegeben und in 10 mL DME gelöst. Die Reaktionslösung färbt sich sofort Schwarz und wird bei Raumtemperatur 5 Tage gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die immer noch schwarze Lösung filtriert (F4) um das überschüssige Lithium zu entfernen. Das Lösungsmittel wird vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der gelblich braune Rückstand wird mittels *n*-Hexan (10 mL) zweimal extrahiert. Die daraus gewonnene gelbliche Lösung wird erneut filtriert (F4) um das entstandene Lithiumchlorid abzutrennen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, zurück bleibt ein schwach gelber Feststoff. Dieser wird in etwas deuteriertem Benzol gelöst wobei farblose Kristalle der Verbindung **8** ( $[\text{Li}(\mu\text{-SeHyp})]_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_2$ ) in einer Ausbeute von 0.023 g (0.02 mmol, 10 %) gewonnen werden konnten.

**Smp.:** 166 °C (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 36.85 (35.89), H 8.80 (9.04).  **$^1\text{H-NMR}$**  (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz):  $\delta$  = 0.27 (s, 54H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.16 (s, 12H,  $\text{O-CH}_3$ ), 3.25 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.63 MHz):  $\delta$  = -14.66 - -13.41 (m,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ), -11.34 - -9.71 (m,  $^2J(^{29}\text{Si-}^1\text{H}) = 6.80$  Hz,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 2.85 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 59.38 (s,  $\text{O-CH}_3$ ), 75.45 (s,  $\text{CH}_2$ ). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3350 (vw), 2947 (m), 2891 (w), 2831 (w), 2098 (vw), 1921 (vw), 1863 (vw), 1614 (vw), 1473 (vw), 1450 (w), 1441 (w), 1394 (w), 1367 (vw), 1306 (vw), 1240 (s), 1194 (w), 1122 (w), 1109 (w), 1078 (m), 1030 (m), 1024 (m), 982 (w), 935 (w), 824 (vs), 743 (m), 683 (s), 621 (s), 581 (m), 563 (m).

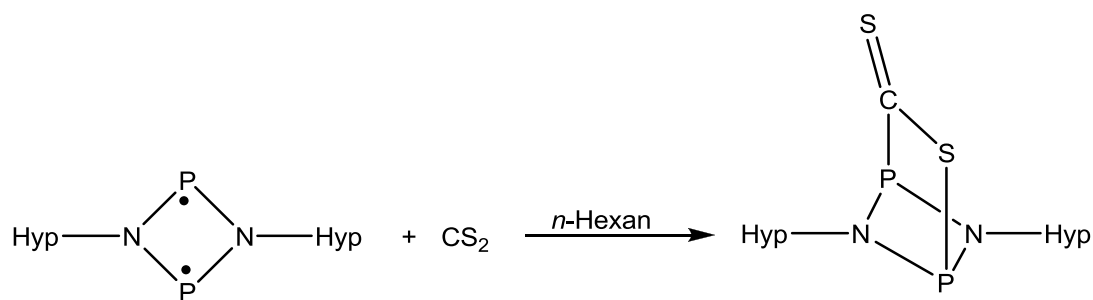
## Darstellung von $[P(\mu\text{-NHyp})]_2((\text{CH}_3)_2\text{CO})$ (**9**)



Zu einer Lösung von  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.053 g, 0.09 mmol) in 10 mL *n*-Hexan wird bei Raumtemperatur unter Rühren ein Überschuss an Aceton gegeben (1.5 mL). Die Farbe der Reaktionslösung schlägt von anfangs grell pink nach schwach gelb um. Die Reaktionslösung wird weitere 5 Minuten gerührt und anschließend wird die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel sowie der Überschuss an Aceton werden im Vakuum entfernt und es wird ein schwach gelber Feststoff erhalten. Kristalle der Verbindung **9** ( $[P(\mu\text{-NHyp})]_2((\text{CH}_3)_2\text{CO})$ ) werden aus einer stark gesättigten *n*-Hexan Lösung bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Ausbeute von 0.021 g (0.03 mmol, 36 %) erhalten.

**Smp.:**  $180\text{ }^\circ\text{C}$  (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 39.21 (39.18), N 4.35 (4.40), H 9.40 (8.88).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.5 MHz):  $\delta = 234.3$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 29.01\text{ Hz}$ ,  $\text{P}-\text{C}$ ), 270.1 (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 29.69\text{ Hz}$ ,  $\text{P}-\text{O}$ ).  **$^1\text{H}$ -NMR** ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz):  $\delta = 0.32$  (s, 54H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.60 (d, 6H,  $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 10.66\text{ Hz}$ ,  $(\text{CH}_3)_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta = 1.23$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.50 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 27.36 (d,  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 16.43\text{ Hz}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.63 MHz):  $\delta = -39.67$  -  $-38.16$  (dm,  $^2J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 44.57\text{ Hz}$ ,  $^3J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 2.72\text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ),  $-14.12$  -  $-12.44$  (m,  $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.70\text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ). **IR** (ATR,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2947 (w), 2891 (w), 1442 (vw), 1396 (w), 1373 (w), 1360 (w), 1242 (m), 1192 (w), 1053 (w), 920 (m), 827 (vs), 804 (vs), 754 (m), 744 (m), 700 (s), 687 (s), 623 (s), 546 (m). **Raman** (785 nm,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 acc., 60 sec.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950 (1), 2891 (1), 1445 (1), 1403 (1), 1263 (1), 1242 (1), 1186 (1), 1054 (1), 931 (1), 868 (1), 829 (1), 746 (1), 737 (1), 689 (4), 630 (10), 621 (6), 545 (1), 474 (1), 438 (3), 302 (2), 235 (1), 232 (1), 223 (2). **MS** (CI pos., *iso*-Butan);  $m/z$  (%): 584 (100)  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2^+$ , 585 (87)  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2\text{H}^+$ , 627 (33)  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2\text{COCH}_2^+$ , 628 (20)  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2\text{COCH}_3^+$ , 643 (71)  $[M]^+$ , 644 (45)  $[M+\text{H}]^+$ .

## Darstellung von $[P(\mu\text{-NHyp})]_2\text{CS}_2$ (**10**)

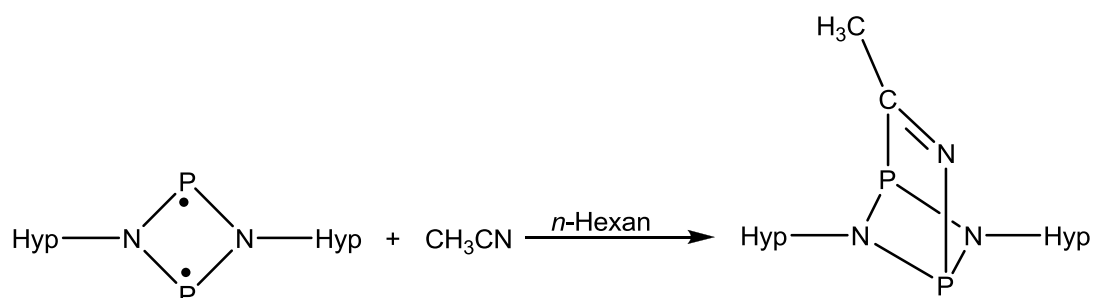


Zu 33 mg  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.057 mmol) gelöst in 5 mL *n*-Hexan wird unter Rühren bei Raumtemperatur ein Überschuss an  $\text{CS}_2$  (2.5 mL, 3.15 g, 41.38 mmol) gegeben. Die anfangs pinke Reaktionslösung färbt sich sofort grün. Die Reaktionslösung wird noch weitere 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion werden das Lösungsmittel und der Überschuss an  $\text{CS}_2$  im Vakuum entfernt und zurück bleibt ein grüner Feststoff. Leuchtend grüne Kristalle der Verbindung **10** ( $[P(\mu\text{-NHyp})]_2\text{CS}_2$ ) werden durch Kristallisation in einer stark gesättigten *n*-Hexan Lösung bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Ausbeute von 0.016 g (0.024 mmol, 42 %) erhalten.

**Smp.:**  $147\text{ }^\circ\text{C}$  (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 34.50 (34.63), N 4.24 (4.37), H 8.23 (8.28), S 9.7 (10.57).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta = 249.5$  (d, 1P,  $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 43.90\text{ Hz}$ , P–C), 333.1 (d, 1P,  $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 43.70\text{ Hz}$ , P–S).  $^1\text{H}\text{-NMR}$  ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz):  $\delta = 0.24$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta = 0.88$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.63 MHz):  $\delta = -38.57$  -  $-37.67$  (m,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ),  $-15.32$  -  $-12.48$  (dm,  $^2J(^{29}\text{Si}\text{-}^1\text{H}) = 4.69\text{ Hz}$ ,  $^3J(^{29}\text{Si}\text{-}^{31}\text{P}) = 64.35\text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ). **IR** (ATR,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2947 (w), 2891 (w), 1394 (w), 1257 (w), 1241 (m), 1095 (m), 1051 (w), 916 (m), 823 (vs), 783 (s), 743 (s), 687 (s), 621 (s), 600 (m). **MS** (CI pos., *iso*-Butan);  $m/z$  (%): 75 (9)  $[\text{CS}_2]^+$ , 247 (52)  $[\text{Hyp}]^+$ , 263 (11)  $[\text{HypNH}_2]^+$ , 264 (17)  $[\text{HypNH}_3]^+$ , 292 (12)  $[\text{HypNP}]^+$ , 555 (10)  $[\text{HypNPNHyp}]^+$ , 584 (30)  $[\text{HypNP}]_2^+$ , 661 (6)  $[\text{M}]^+$ , 662 (9)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



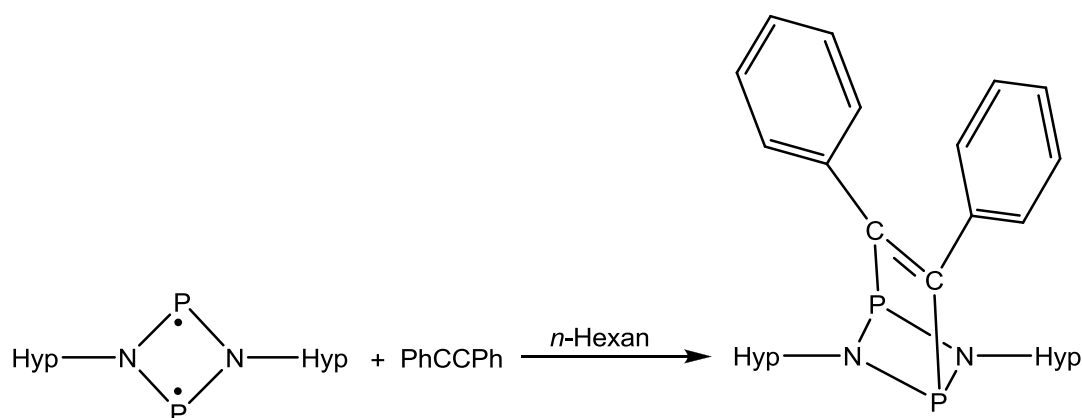
### Darstellung von $[P(\mu\text{-NHyp})]_2\text{CN}(\text{CH}_3)$ (**11**)



Zu 40 mg  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.068 mmol) gelöst in 5 mL *n*-Hexan wird unter Rühren bei Raumtemperatur ein Überschuss an Acetonitril (1 mL, 0.79 g, 19.15 mmol) gegeben. Die anfangs pinke Reaktionslösung färbt sich mit der Zeit farblos. Die Reaktionslösung wird noch weitere 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion werden das Lösungsmittel und der Überschuss an Acetonitril im Vakuum entfernt und zurück bleibt ein weißer Feststoff. Versuche Kristalle der Verbindung **11** zu isolieren schlugen fehl. Es ist nicht gelungen das reine Produkt zu isolieren.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta = 234$  (d, 1P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 31$  Hz, P-C), 270 (d, 1P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 31$  Hz, P-N).

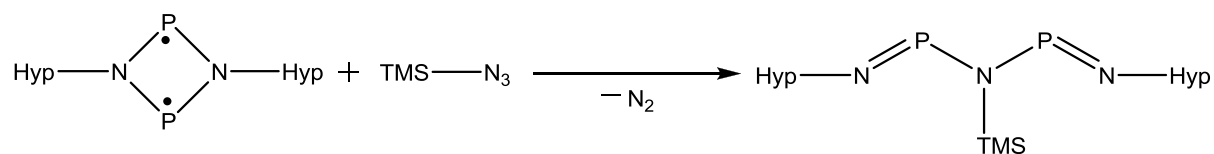
## Darstellung von $[P(\mu\text{-NHyp})]_2[C(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ (**12**)



$[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.058 g, 0.099 mmol) und Diphenylacetylen (0.018 g, 0.101 mmol) werden zusammengegeben und in 10 mL *n*-Hexan gelöst. Die daraus resultierende gelbe Reaktionslösung wird einige Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, sodass eine gesättigte *n*-Hexan Lösung entsteht. Die gesättigte Lösung wird bei  $-40^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach 24 Stunden bilden sich gelbe Kristalle in der gekühlten Lösung. Die Mutterlauge wird mit Hilfe einer Spritze entfernt und der gelbe kristalline Feststoff im Vakuum getrocknet. Es werden 0.056 g (0.073 mmol, 72 %) der Verbindung **12** ( $[(\text{HypNPCPh})_2]$ ) als gelber kristalliner Feststoff gewonnen.

**Smp.:**  $153^\circ\text{C}$  (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 49.52 (50.34), H 8.41 (8.45), N 3.59 (3.67).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta = 288.20$  (s, 2P).  $^1\text{H}$ -NMR (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz):  $\delta = 0.29$  (s, 54H), 6.84 - 7.08 (m, 7H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.92 - 7.99 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta = 0.86$  (s, 18C,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 128.99 (s, 12C,  $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 131.96 (s, 2C,  $\text{C}=\text{P}$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.63 MHz):  $\delta = -43.64$  -  $-42.75$  (m, 2Si,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ),  $-15.26$  -  $-13.99$  (m, 6Si,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ). **IR** (ATR, 25  $^\circ\text{C}$ , 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3078 (w), 3063 (w), 3020 (w), 2947 (m), 2891 (w), 1599 (w), 1574 (vw), 1491 (w), 1481 (w), 1443 (w), 1394 (w), 1311 (w), 1294 (w), 1255 (w), 1242 (s), 1171 (w), 1157 (w), 1070 (w), 1051 (w), 1028 (w), 1007 (w), 999 (w), 932 (m), 825 (vs), 783 (s), 768 (m), 752 (s), 721 (s), 687 (vs), 640 (m), 621 (s), 590 (m), 552 (m), 536 (m). **Raman** (632 nm, 25  $^\circ\text{C}$ , 10 akk., 1 sec.): 3062 (2), 3048 (1), 2955 (3), 2951 (3), 2892 (7), 2221 (1), 1597 (9), 1564 (3), 1521 (5), 1492 (1), 1471 (3), 1441 (2), 1365 (4), 1264 (2), 1242 (1), 1157 (2), 1042 (10), 1032 (7), 1000 (9), 867 (3), 837 (1), 760 (1), 744 (2), 688 (3), 660 (3), 627 (9), 611 (3), 589 (2), 521 (1), 487 (2), 458 (2), 431 (4), 405 (2), 338 (2), 311 (6), 279 (3), 219 (4).

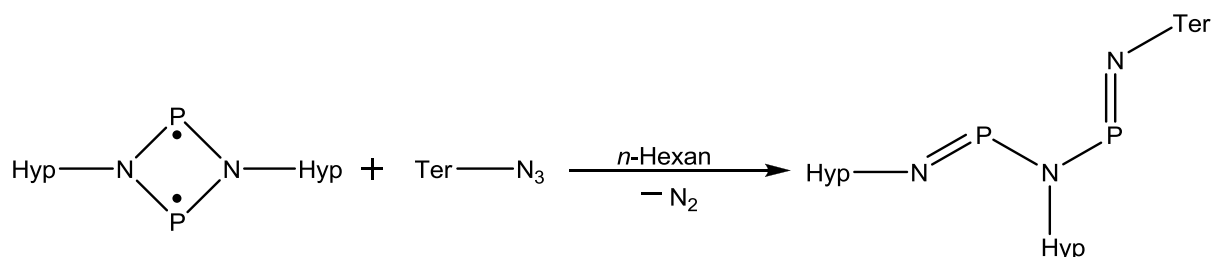
### Darstellung von [Hyp-NPN-(TMS)PN-Hyp] (13)



$[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.025 g, 0.04 mmol) und  $\text{TMS-N}_3$  (0.009 g, 0.04 mmol) werden zusammen in einen Kolben gegeben. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur wenige Minuten gerührt. Die Farbe der Lösung verändert sich von anfangs pink zu farblos. Während der Reaktion kann eine Gasentwicklung beobachtet werden. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es bleibt ein farbloser Feststoff zurück. Es ist nicht gelungen das Produkt zu isolieren.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta = 250$  (s, 2P).

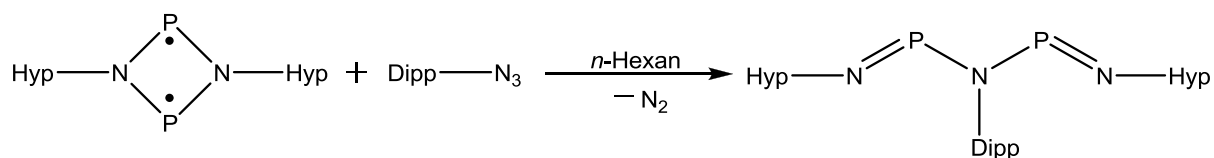
## Darstellung von [Hyp-NPN-(Hyp)PN-Ter] (14)



$[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.053 g, 0.09 mmol) und  $\text{Ter-N}_3$  (0.033 g, 0.09 mmol) werden zusammen in einen Kolben gegeben und in 5 mL  $n\text{-Hexan}$  gelöst. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 2 Minuten gerührt. Die Farbe der Lösung verändert sich von anfangs pink zu einem tiefen rot. Während der Reaktion kann eine Gasentwicklung beobachtet werden. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es bleibt ein roter Feststoff zurück. Tief rote Kristalle der Verbindung **14** ( $[\text{Hyp-NPN-(Hyp)PN-Ter}]$ ) werden aus einer gesättigten  $n\text{-Hexan}$  Lösung welche bei Raumtemperatur aufbewahrt wird in einer Ausbeute von 0.028 g (0.031 mmol, 30 %) erhalten.

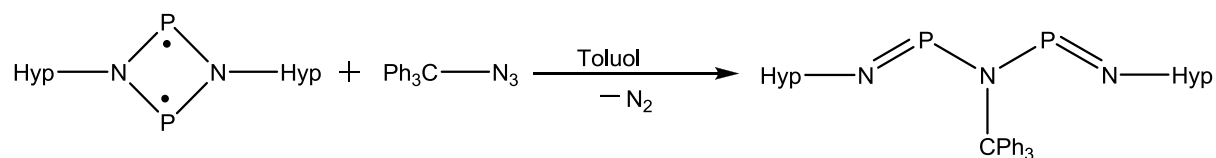
**Smp.:** 231 °C (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 55.27 (55.12), N 4.60 (5.02), H 8.72 (8.63).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta$  = 329.8 (bs, 2P).  **$^{31}\text{P}$ -MAS-SSNMR** (25 °C, ss = 13 kHz):  $\delta$  = 307 (s, 1P), 356 (s, 1P).  **$^1\text{H}$ -NMR** (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz):  $\delta$  = 0.25 (s, 54H,  $(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3)_2$ ), 2.21 (s, 12H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.26 (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ), 6.88- 7.12 (m, 7H, Ar-CH).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 1.54 (s, 18C,  $(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3)_2$ ), 21.25 (s, 4C,  $o\text{-CH}_3$ ), 22.99 (s, 2C,  $p\text{-CH}_3$ ), 128.86- 136.35 (m, 7C, Ar-CH), 136.88- 153.55 (m, 11C, Ar-C).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.63 MHz):  $\delta$  = -43.07- -42.09 (m, 2Si,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ), -14.47- -13.27 (m, 6Si,  $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.25$  Hz,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ).  **$^{29}\text{Si}$ -CPMAS-SSNMR** (25 °C, ss = 5 kHz):  $\delta$  = -38.6- -43.8 (d, 2Si,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ), -11.8- -13.6 (d, 6Si,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2947 (w), 2893 (w), 1437 (w), 1408 (w), 1242 (m), 1136 (w), 1080 (w), 897 (m), 829 (vs), 798 (s), 770 (m), 752 (s), 735 (m), 687 (s), 663 (m), 621 (s), 600 (m). **Raman** (633 nm, 25 °C, 6 acc., 15 sec.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950 (1), 2893 (3), 1161 (1), 1577 (1), 1436 (1), 1409 (5), 1304 (3), 1285 (4), 1135 (10), 1081 (2), 752 (1), 686 (1), 622 (3), 576 (2), 509 (1), 463 (1), 379 (2), 358 (1), 235 (1), 173 (4), 78 (6). **MS** (CI pos.,  $iso\text{-Butan}$ );  $m/z$  (%): 292 (10)  $[\text{HypNP}]^+$ , 307 (8)  $[\text{HypNPN}]^+$ , 330 (4)  $[\text{Ter-NH}_2]^+$ , 359 (3)  $[\text{Ter-NP}]^+$ , 555 (18)  $[\text{HypNPNHyp}]^+$ , 606 (1)  $[\text{HypNPNTer}]^+$ , 620 (39)  $[\text{HypNPNTer}]^+$ , 912 (100)  $[\text{M}]^+$ , 913 (82)  $[\text{M+H}]^+$ .

## Darstellung von [Hyp-NPN-(Dipp)PN-Hyp] (**15**)



Zu 59 mg  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.1 mmol) gelöst in 2 mL *n*-Hexan werden 0.21 mL (0.1 mmol) einer 0.49 mol/L Dipp- $\text{N}_3$ /*n*-Hexan-Lösung gegeben und 2 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Eine Gasentwicklung während der Reaktion ist erkennbar. Die anfangs pinke Reaktionslösung färbt sich bei Zugabe der Dipp- $\text{N}_3$  Lösung sofort orange. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es bleibt ein gelber Feststoff im Kolben zurück. Die Verbindung **15** ([Hyp-NPN-(Dipp)PN-Hyp]) kristallisiert in einer stark gesättigten Toluol Lösung bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Ausbeute von 0.017 g (0.022 mmol, 22 %). **Smp.:**  $122\text{ }^\circ\text{C}$  (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 47.13 (46.62), N 5.50 (5.57), H 9.89 (8.96).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta = 301.3$  (s, 2P).  **$^1\text{H}$ -NMR** (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz):  $\delta = 0.23$  (s, 54H,  $(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3)_2$ ), 1.24 (d, 12H,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.83$  Hz, *o*- $\text{CH}_3$ ), 3.22 (sep., 2H,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.84$  Hz, *o*-CH), 7.10- 7.14 (m, 3H, Ar-CH).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta = 0.01$  (s, 18C,  $(\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3)_2$ ), 25.17 (s, 4C, *o*- $\text{CH}_3$ ), 29.98 (s, 2C, *o*-CH), 123.86 (s, 2C, *o*-Ar-CH), 132.85 (s, 2C, *m*-Ar-CH), 145.56 (s, 1C, *p*-Ar-CH).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.63 MHz):  $\delta = -45.58$ -  $-44.47$  (m, 2Si,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ),  $-15.99$ -  $-14.35$  (m, 6Si,  $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 5.64$  Hz,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ). **IR** (ATR, 25  $^\circ\text{C}$ , 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2947 (w), 2891 (w), 1441 (w), 1394 (w), 1362 (vw), 1242 (s), 1207 (m), 1178 (m), 1101 (w), 1057 (vw), 1043 (vw), 926 (w), 827 (vs), 791 (s), 741 (m), 729 (m), 685 (s), 635 (m), 623 (m), 598 (s), 528 (s). **Raman** (633 nm, 25  $^\circ\text{C}$ , 5 acc., 20 sec.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3063 (1), 2949 (3), 2891 (5), 1589 (1), 1441 (1), 1405 (1), 1306 (1), 1248 (9), 1228 (9), 1179 (1), 1101 (1), 1041 (2), 928 (2), 887 (1), 867 (1), 836 (1), 728 (1), 690 (2), 654 (1), 621 (3), 612 (5), 542 (1), 467 (3), 393 (3), 356 (5), 267 (1), 220 (2), 206 (1), 164 (10), 133 (1), 110 (2). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); *m/z* (%): 178 (5)  $[\text{Dipp}-\text{NH}_3]^+$ , 292 (11)  $[\text{HypNP}]^+$ , 307 (2)  $[\text{HypNPN}]^+$ , 206 (1)  $[\text{DippNP}]^+$ , 453 (1)  $[\text{HypNPDipp}]^+$ , 467 (100)  $[\text{HypNPNDipp}]^+$ , 555 (1)  $[\text{HypNPNHyp}]^+$ , 584 (2)  $[[P(\mu\text{-NHyp})]_2]^+$ , 764 (7)  $[\text{M}]^+$ , 765 (2)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

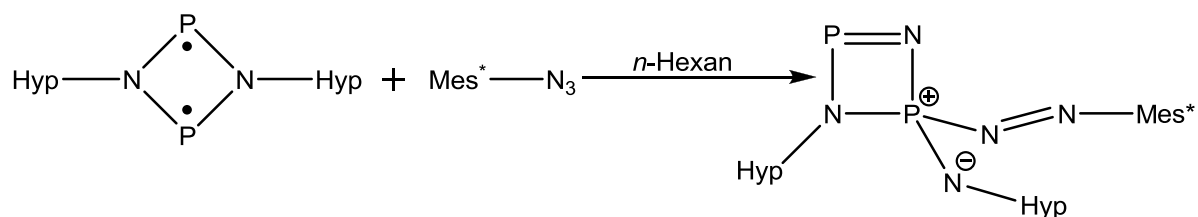
### Darstellung von [Hyp-NPN-(CPh<sub>3</sub>)PN-Hyp] (**16**)



[P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> (69.2 mg, 0.12 mmol) und Ph<sub>3</sub>C-N<sub>3</sub> (34.2 mg, 0.12 mmol) werden zusammengegeben und in 5 mL Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zu Beginn der Reaktion ist eine Gastentwicklung zu beobachten. Es ist ein Farbumschlag von pink zu gelb und anschließend zu schwach gelb zu sehen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhält einen gelben Feststoff. Die Isolierung der reinen Verbindung **16** ([Hyp-NPN-(CPh<sub>3</sub>)PN-Hyp]) ist nicht möglich.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.25 MHz):  $\delta$  = 340.34 (bs, 2P). <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250.13 MHz):  $\delta$  = 0.47 (s, 27H, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.20- 7.46 (m, 15H, Ar-*H*).

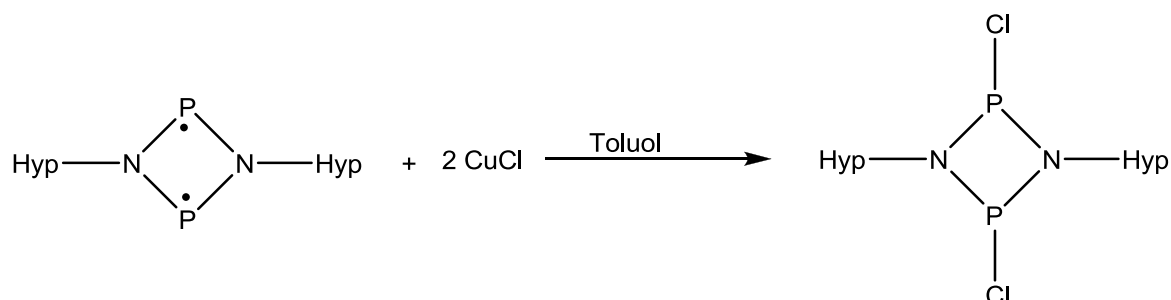
### Darstellung von [Mes\*NN-HypN(PN)<sub>2</sub>Hyp] (17)



[P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> (0.045 g, 0.08 mmol) und Mes\*-N<sub>3</sub> (0.023 g, 0.08 mmol) werden zusammengegeben und in 10 mL *n*-Hexan gelöst. Die Reaktionslösung wird 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es ist ein Farbumschlag von pink zu orange und anschließend zu dunkel rot braun zu beobachten. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhält einen rot braunen Feststoff. Kristalle der Verbindung **17** ([Mes\*NN-HypN(PN)<sub>2</sub>Hyp]) werden aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von 0.023 g (0.03 mmol, 35 %) erhalten.

**Smp.:** 98.1 °C (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 49.55 (48.49), N 8.02 (7.06), H 9.59 (9.18). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.25 MHz):  $\delta$  = 9.9 (dd, 1P, <sup>2</sup>*J* (<sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P) = 40.37 Hz, <sup>1</sup>*J* (<sup>31</sup>P-<sup>14</sup>N) = 21.70 Hz, PN<sub>5</sub>), 382.5 (d, 1P, <sup>2</sup>*J* (<sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P) = 40.37 Hz, PN<sub>2</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250.13 MHz):  $\delta$  = 0.17 (s, 27H, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.47 (s, 27H, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.29 (s, 9H, *p*-CH<sub>3</sub>), 1.50 (s, 18H, *o*-CH<sub>3</sub>), 7.46 (m, 2H, Ar-*H*). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 1.11 (s, 9C, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.19 (s, 9C, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 (s, 3C, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.9 (s, 3C, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.3 (s, 1C, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 46.3 (s, 1C, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 133.8- 147.4 (m, 6C, Ar-C). **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 59.63 MHz):  $\delta$  = -45.05- -44.11 (m, 2Si, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -16.58- -13.06 (dm, 6Si, <sup>3</sup>*J* (<sup>29</sup>Si-<sup>31</sup>P) = 65.35 Hz, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm<sup>-1</sup>): 2951 (m), 2893 (w), 1594 (vw), 1477 (vw), 1464 (w), 1394 (w), 1362 (w), 1333 (s), 1242 (s), 1117 (w), 1007 (w), 974 (w), 827 (vs), 795 (s), 744 (s), 685 (s), 623 (s), 586 (m), 559 (m). **Raman** (633 nm, 25 °C, 1 acc., 60 sec., cm<sup>-1</sup>): 3001 (3), 2952 (10), 2844 (2), 1727 (1), 1450 (1), 1178 (1), 1096 (3), 1087 (3), 991 (1), 987 (1), 969 (1), 811 (3), 600 (1), 574 (1), 568 (1), 561 (1), 557 (1), 367 (1). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); *m/z* (%): 245 (29) [Mes\*]<sup>+</sup>, 247 (18) [Hyp]<sup>+</sup>, 261 (8) [Mes\*NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 263 (10) [HypNH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 275 (22) [Mes\*N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 292 (8) [HypNP]<sup>+</sup>, 307 (59) [HypNPN]<sup>+</sup>, 555 (18) [HypNPNHyp]<sup>+</sup>, 876 (31) [M]<sup>+</sup>, 877 (32) [M+H]<sup>+</sup>.

## Umsetzung von **1** mit CuCl

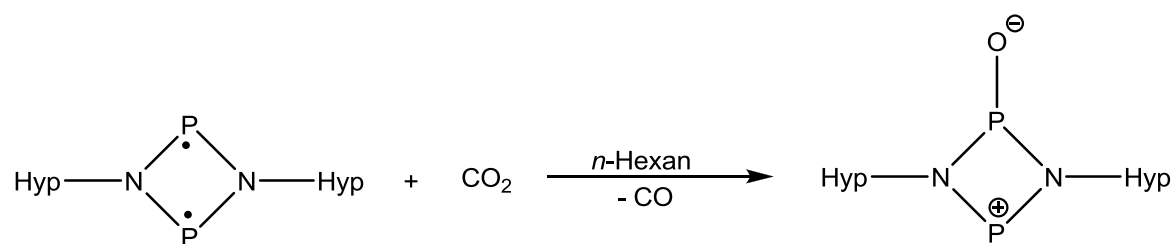


27.1 mg  $[P(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.046 mmol) und 9.4 mg  $\text{CuCl}$  (0.095 mmol) werden zusammen in einen Kolben gegeben. Dazu werden 5 mL Toluol gegeben, wobei sich **1** sofort löst. Die pinke Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur sehr stark gerührt um das  $\text{Cu(I)Cl}$  zu lösen. Nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung über rotbraun zu orange. Die Lösung wird eine Woche bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nach dieser Zeit ist die Lösung klar und farblos. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein weißer Feststoff welcher in wenigen mL *n*-Hexan gelöst wird und zur Kristallisation bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert wird. Nach wenigen Tagen bilden sich farblose Kristalle in der gesättigten Lösung. Die analytischen Untersuchungen der Kristalle ergaben die Synthese der Verbindung  $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$  in sehr guter Ausbeute.

**Smp.:**  $271\text{ }^\circ\text{C}$  (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 32.72 (32.95), N 4.09 (4.27), H 8.37 (8.29).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta = 243.4$  (s, 2P).  **$^1\text{H}$ -NMR** ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz):  $\delta = 0.34$  (s, 54H, 2  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.5 MHz):  $\delta = 1.14$  (s, 18C, 2  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ).  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.63 MHz):  $\delta = -35.6$  (m, 2Si,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ),  $-13.5$  (m, 6Si,  $^3J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 1.3\text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ). **IR** (ATR,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2948 (m), 2891 (w) 1440 (w), 1397 (w), 1311 (w), 1257 (m), 1243 (s), 1052 (w), 934 (m), 910 (s), 820 (vs), 745 (s), 687 (s) 621 (s). **Raman** (633 nm,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 20 acc., 30 sec.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950 (5), 2892 (10), 691 (1), 630 (5). **MS** (CI pos., *iso*-Butan);  $m/z$  (%): 45(5), 73(100)  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 74(6), 100(15), 130(21), 131(13), 173(5), 204(22), 245(12), 275(8), 292(12), 295(16), 297(7), 581(11)  $[\text{M} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 583(11), 641(2)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ .



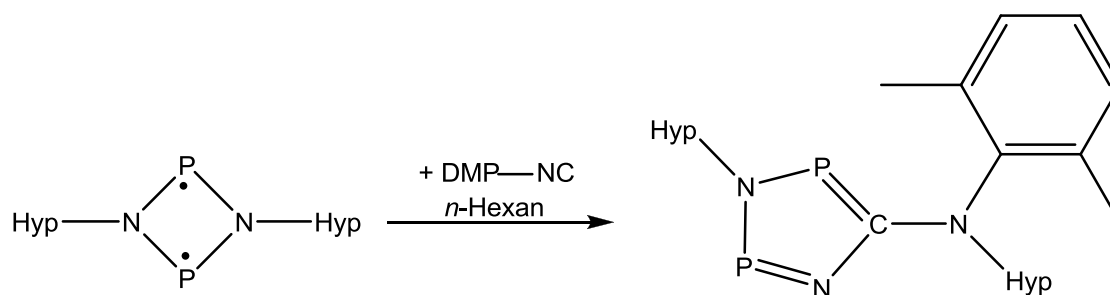
### Darstellung von [POP( $\mu$ -NHyp)] (18)



56 mg  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.096 mmol) werden in 5 mL *n*-Hexan gelöst. Aus einer Druckgasflasche wird über eine Waschflasche mit NaOH und einen mit Sikapent gefüllten Trockenturm ein Überschuss an  $\text{CO}_2$  in eine gekühlte *n*-Hexan Lösung geleitet. Von dieser mit  $\text{CO}_2$  gesättigten Lösung werden wenige  $\mu\text{L}$  mittels einer Spritze direkt zur der pinken Reaktionslösung gegeben. Die Farbe der Lösung schlägt sofort nach orange um. Die Reaktionslösung wird anschließend 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Kolben einige Minuten mit Argon gespült und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein sirupöser orangefarbener Rückstand im Kolben. Es ist nicht möglich die reine Verbindung **18** ( $[\text{POP}(\mu\text{-NHyp})_2]$ ) zu isolieren.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta$  = 187.5 (s, 1P,  $\text{PN}_2$ ), 330.8 (s, 1P,  $\text{PO}$ ).

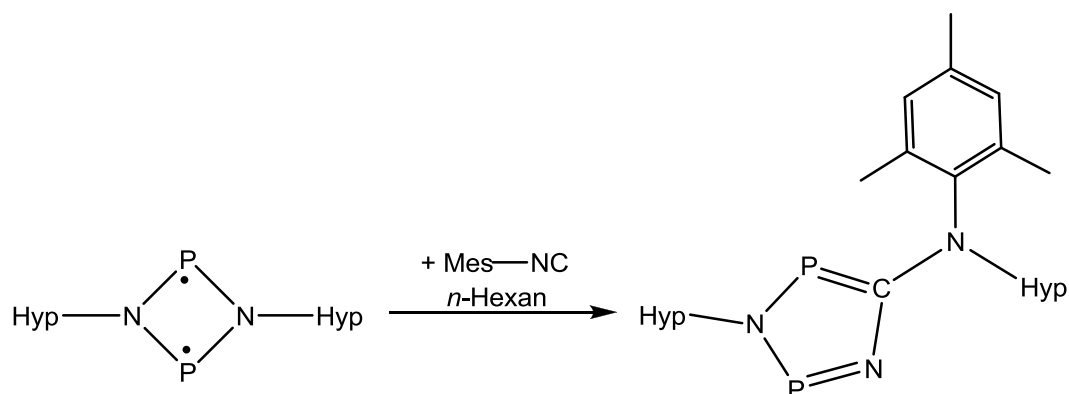
## Darstellung von [Hyp<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>CN–DMP] (19)



60 mg [P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> (0.1 mmol) und 13.5 mg CN–DMP (0.1 mmol) werden zusammen in einen Kolben gegeben und in 5 mL *n*-Hexan gelöst. Die Reaktionslösung wird 2 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs pinke Lösung färbt sich innerhalb weniger Sekunden grell gelb bis leicht grün. Nach Beenden der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und es bleibt ein gelber Feststoff im Kolben zurück. Das Rohprodukt wird in etwas *n*-Hexan gelöst. Nach wenigen Stunden werden aus der gesättigten Lösung Kristalle der Verbindung **19** ([Hyp<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>CN–DMP]) in einer Ausbeute von 30 mg (0.042 mmol, 42 %) erhalten.

**Smp.:** 205 °C (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 45.36 (45.26), N 5.70 (5.87), H 9.04 (8.86). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.25 MHz):  $\delta$  = 208.9 (d, 1P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 27.4$  Hz, CPN), 297.4 (d, 1P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 27.4$  Hz, NPN). **<sup>1</sup>H-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250.13 MHz):  $\delta$  = 0.21 (s, 27H, PNP–Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.33 (s, 27H, CNC–Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.39 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 6.94 (m, 3H, Ar-H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 0.64 (s, 9C, PNP–Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.40 (m, 2C, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 1C, PCN), 2.56 (s, 9C, CNC–Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 129.9–131.4 (m, 6C, Ar-C). **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 59.63 MHz):  $\delta$  = –34.20– –33.49 (m, 2Si, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), –14.90– –12.72 (m, 6Si, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm<sup>–1</sup>): 2949 (w), 2893 (w), 1599 (w), 1578 (w), 1539 (m), 1470 (w), 1441 (w), 1398 (w), 1325 (w), 1242 (s), 1203 (m), 1194 (m), 1097 (w), 993 (m), 937 (m), 910 (m), 825 (vs), 791 (s), 744 (s), 685 (s), 621 (s), 554 (m), 540 (m). **Raman** (633 nm, 25 °C, 10 acc., 20 sec., cm<sup>–1</sup>): 2952 (3), 2894 (6), 1594 (1), 1331 (1), 1262 (1), 1240 (2), 1195 (10), 1163 (1), 1015 (4), 911 (2), 826 (1), 792 (4), 711 (2), 689 (2), 630 (8), 621 (4), 555 (4), 542 (2), 528 (1), 439 (1), 413 (3), 318 (2), 271 (1), 237 (2), 218 (2), 175 (7), 125 (3), 80 (7). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); *m/z* (%): 424 (18) [DmpNHypCNP]<sup>+</sup>, 497 (26) [DmpNHypCN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup>, 645 (4) [DmpNHypCN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 700 (21) [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>CHyp<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 701 (14) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>CHyp<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 702 (10) [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>CHyp<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 715 (100) [M]<sup>+</sup>, 716 (86) [M+H]<sup>+</sup>.

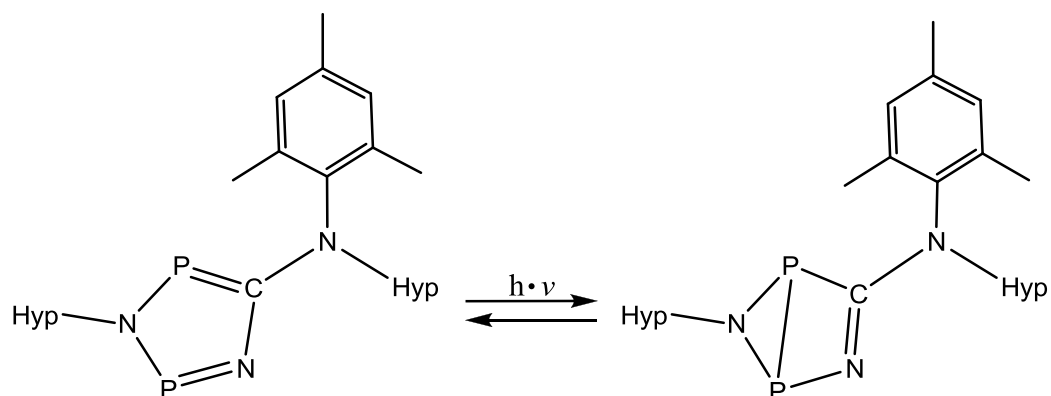
## Darstellung von [Hyp<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>CNMes] (20)



45.8 mg [P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> (0.078 mmol) und 10.6 mg CN-Mes (0.073 mmol) werden zusammengegeben und in 8 mL *n*-Hexan gelöst. Die Reaktionslösung wird 3 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Lösung schlägt zu Beginn der Reaktion sofort von pink nach zitronengelb um. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es bleibt ein grell gelber Feststoff zurück. Dieser Rückstand wird mittels wenig *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Kristalle der Verbindung **20** ([Hyp<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>CNMes]) werden aus dieser gesättigten Lösung mit einer Ausbeute von 31.6 mg (0.043 mmol, 59 %) erhalten.

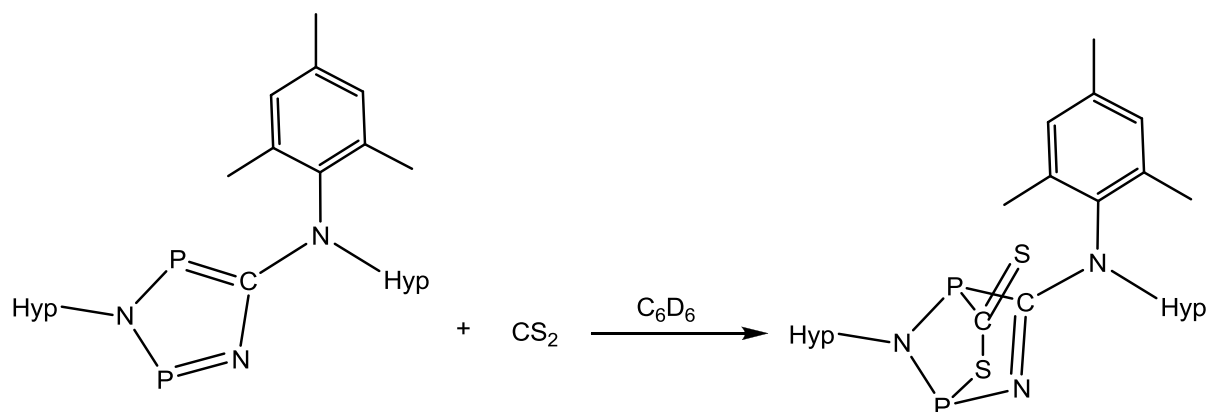
**Smp.:** 208 °C (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 46.01 (46.04), N 5.50 (5.75), H 9.04 (8.97). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.25 MHz):  $\delta$  = 209.0 (d, 1P, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P) = 18.4 Hz, CPN), 297.4 (d, 1P, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P) = 18.4 Hz, NPN). **<sup>1</sup>H-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250.13 MHz):  $\delta$  = 0.22 (s, 27H, PNP-Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.35 (s, 27H, CNC-Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.99 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 6.77 (m, 2H, *m*-Ar-H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 0.68 (s, 9C, NPN-Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.42 (s, 2C, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.05 (s, 1C, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.4 (s, 1C, PCN), 2.61 (s, 9C, CNC-Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 130.79- 132.45 (m, 6C, Ar-C). **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 59.63 MHz):  $\delta$  = -34.03- -33.23 (m, 2Si, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -14.96- -12.51 (dm, 6Si, <sup>2</sup>*J*(<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H) = 2.27 Hz, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm<sup>-1</sup>): 2949 (w), 2891 (w), 2351 (vw), 1863 (vw), 1608 (vw), 1529 (w), 1477 (w), 1439 (w), 1396 (w), 1333 (m), 1304 (w), 1259 (m), 1240 (m), 1200 (m), 1188 (w), 1157 (w), 1034 (w), 1013 (w), 984 (w), 957 (w), 908 (w), 825 (vs), 771 (s), 744 (m), 710 (m), 683 (s), 621 (s), 579 (m), 567 (m), 528 (m). **Raman** (633 nm, 25 °C, 10 acc., 20 sec., cm<sup>-1</sup>):. **MS** (CI pos., *iso*-Butan); *m/z* (%): 350 (1) [HypN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>C]<sup>+</sup>, 482 (1) [HypN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>CMes]<sup>+</sup>, 583 (1) [HypN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>CSi<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 656 (28) [HypN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>CSi<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 714 (28) [Hyp<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>CC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 715 (19) [Hyp<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>CC<sub>8</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 716 (13) [Hyp<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>CC<sub>8</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup>, 729 (100) [M]<sup>+</sup>, 730 (83) [M+H]<sup>+</sup>.

### Darstellung von [Hyp<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>CNMe<sub>3</sub>] (21)



Bei der Untersuchung der Röntgenstruktur der Verbindung **20** mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse kommt es aufgrund der Energie durch die Einwirkung der Röntgenstrahlung auf die Verbindung **20** zur Ausbildung einer P–P-Einfachbindung innerhalb des Cyclopentadiens. Die Farbe des Produktes verändert sich dabei nicht. Es handelt sich dabei um einen reversiblen Reaktionsmechanismus der es nicht möglich macht neben der Kristallstruktur noch weitere analytische Daten zur Charakterisierung der Verbindung **20** zu beschreiben. Es ist nicht möglich diese Reaktion mit Hilfe eines UV/Vis-Reaktors mit Mitteldruck-Quecksilberdampflampe in Lösung oder im Festkörper zu beobachten. Es war nicht möglich das Produkt **21** rein zu isolieren oder in Lösung ein NMR-Spektrum aufzunehmen wegen der schnellen Rückreaktion.

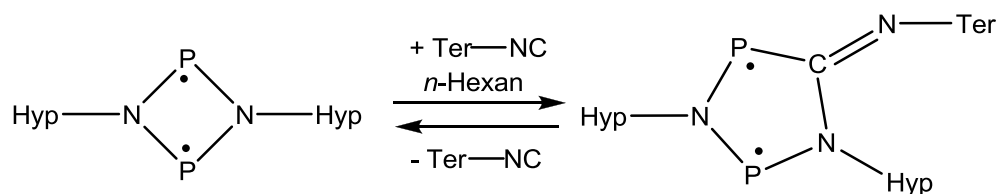
### Darstellung von [Hyp<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>CNMes]CS<sub>2</sub> (22)



Einige mg der Verbindung **20** werden in ein NMR-Röhrchen gegeben und in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Anschließend werden einige Spritzer CS<sub>2</sub> dazu gegeben und das Röhrchen wird direkt im NMR-Gerät vermessen. Die Farbe der Reaktionslösung verändert sich sofort von pink zu blau-grün. Die Verbindung **22** kann nur im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet werden. Es ist nicht möglich das Produkt zu isolieren.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.25 MHz): δ = 70.4 (s, 1P, CPN), 217.9 (s, 1P, NPS).

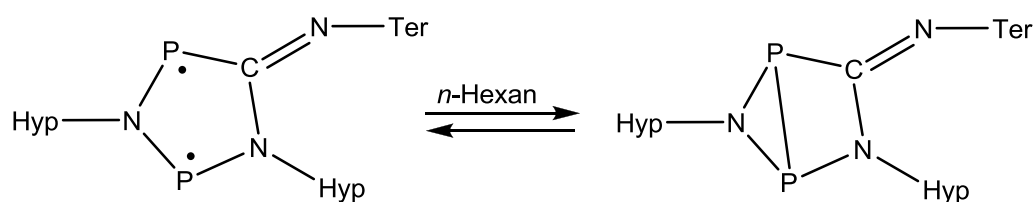
### Darstellung von [Hyp<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>CNTer] (**23**)



35 mg  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.059 mmol) werden mit 18 mg  $\text{CN-Ter}$  (0.053 mmol) zusammengegeben und in 5 mL  $n\text{-Hexan}$  gelöst. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur gerührt. Es kommt sofort zu einem Farbumschlag von pink über violett zu dunkel blau. Nach Beendigung der Reaktion wird etwas Lösungsmittel entfernt und die gesättigte Lösung bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehen gelassen. Die Verbindung **23** kann nicht isoliert werden. Es bilden sich weder bei Raumtemperatur noch bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  geeignete Kristalle für die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein Gleichgewicht zwischen Edukt und Produkt. Die Verbindung **23** kann nur im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Es ist nicht möglich das Produkt zu isolieren.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta = 213.4$  (d, 1P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 127.89\text{ Hz}$ , CPN), 276.0 (d, 1P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 127.89\text{ Hz}$ , NPN).

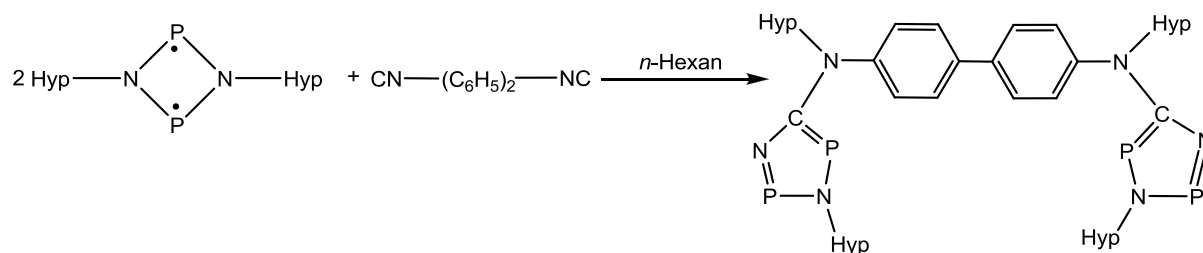
### Darstellung von [Hyp<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>CNTer] (**24**)



Neben der Synthese der Verbindung **23** kommt es bei der Reaktion zu Ausbildung eines weiteren Gleichgewichts und somit zur Bildung der Verbindung **24**. Durch die Einwirkung der Energie des Lichts kommt bei der Reaktion zur Ausbildung der P–P-Einfachbindung innerhalb des *Cyclo*-pentan-1,3-diyls. Es bildet sich das strukturanaloge *Cyclo*-pentadien zur Verbindung **21**. Es ist nicht möglich die Verbindung **24** zu isolieren. Durch Entfernung des Lösungsmittels verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Eduktseite. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt eindeutig die Existenz der Verbindung **24** in Lösung. Die Verbindung **24** kann nur im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet werden. Es ist nicht möglich das Produkt zu isolieren.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.25 MHz):  $\delta = -67.8$  (d, 1P,  $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 90.27$  Hz, NPN),  $-127.0$  (d, 1P,  $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 90.27$  Hz, CPN).

## Darstellung von [Hyp<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**25**)

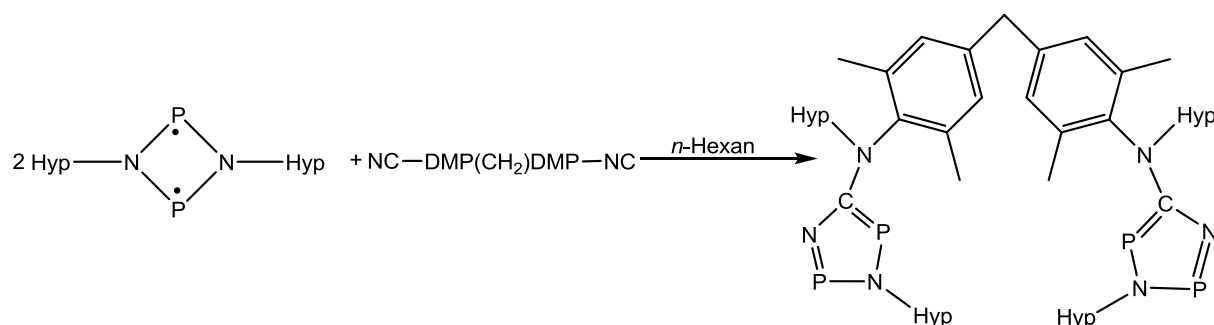


49 mg [P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub> (0.084 mmol) werden mit 8.5 mg [CN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (0.042 mmol) zusammengegeben und in 8 mL *n*-Hexan gelöst. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur stark gerührt. Die Anfangs pinke Reaktionslösung färbt sich sofort orange und nach weiteren 2 Minuten Rühren gelbgrün. Die Reaktionslösung wird insgesamt 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel fast komplett im Vakuum entfernt. Die gesättigte *n*-Hexan Lösung wird bei -40 °C zur Kristallisation des Produktes gelagert. Nach zwei Tagen bilden sich Kristalle der reinen Verbindung **25** ([Hyp<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>) in der Lösung. Das überstehende *n*-Hexan wird mittels einer Spritze entfernt und das gelbe Produkt im Vakuum getrocknet. Die Verbindung **25** kann mit einer Ausbeute von 64.7 mg (0.048 mmol, 57 %).

**Smp.:** 225 °C (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 43.60 (43.68), N 5.69 (6.11), H 8.52 (8.50). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.25 MHz):  $\delta$  = 202.9 (d, 2P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 25.41$  Hz, CPN), 294.6 (d, 2P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 25.41$  Hz, NPN). **<sup>1</sup>H-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250.13 MHz):  $\delta$  = 0.24 (s, 54H, PNP-Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.33 (s, 54H, CNC-Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.28- 7.44 (m, 8H, Ar-*H*). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 0.71 (s, 9C, NPN-Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.49 (s, 2C, PCN), 1.77 (s, 9C, CNC-Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 140.1- 141.67 (m, 12C, Ar-*C*). **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 59.63 MHz):  $\delta$  = -31.3- -30.05 (m, 2Si, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -28.62- -27.43 (m, 2Si, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -14.79- -12.58 (dm, 12Si, Si(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm<sup>-1</sup>): 2947 (w), 2893 (w), 2390 (vw), 2351 (vw), 1537 (w), 1514 (w), 1493 (m), 1396 (w), 1325 (w), 1242 (s), 1217 (m), 1188 (w), 1007 (m), 984 (m), 955 (m), 943 (m), 910 (w), 825 (vs), 758 (m), 744 (s), 710 (m), 687 (s), 654 (m), 621 (s), 592 (m), 571 (m), 559 (m), 542 (m), 532 (m). **Raman** (633 nm, 25 °C, 10 acc., 20 sec., cm<sup>-1</sup>): 2977 (1), 2953 (1), 2932 (1), 2893 (4), 1606 (8), 1521 (1), 1338 (1), 1334 (1), 1329 (1), 1290 (3), 1265 (1), 1260 (1), 1255 (1), 1252 (1), 1243 (1), 1216 (1), 1190 (2), 1185 (2), 1179 (2), 1022 (1), 1015 (1), 845 (1), 838 (1), 822 (1), 818 (1), 746 (1), 743 (1), 739 (1), 713 (1), 690 (1), 629 (2), 544 (1), 419 (1), 413 (1), 362 (2), 307 (1), 227 (1), 224 (1), 221 (1), 170 (3). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); *m/z* (%): 584 (7) [P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub><sup>+</sup>, 585 (6) [[P( $\mu$ -NHyp)]<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 1373 (100) [M]<sup>+</sup>, 1374 (75) [M+H]<sup>+</sup>.



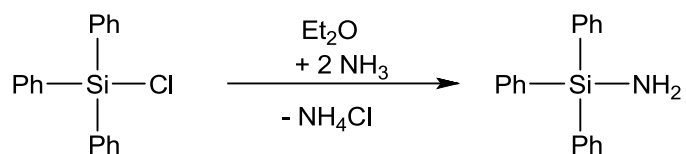
## Darstellung von [(Hyp<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>CNC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>] (26)



59 mg  $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$  (0.1 mmol) und 12 mg  $[(\text{CN}-\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{CH}_2]$  (0.043 mmol) werden zusammengegeben und in 8 mL  $n$ -Hexan gelöst. Die anfangs pink gefärbte Reaktionslösung wird 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Allmählich färbt sich die Lösung gelb. Nach 1.5 Stunden wird das Lösungsmittel fast komplett im Vakuum entfernt sodass eine gesättigte Lösung entsteht. Nach wenigen Stunden können Kristalle der Verbindung **26** gewonnen werden aus  $n$ -Hexan. Es ist nicht möglich einen auswertbaren Datensatz der Kristalle der Verbindung **26** ( $[(\text{Hyp}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{CNC}_8\text{H}_8)_2\text{CH}_2]$ ) durch die Einkristallstrukturanalyse zu erhalten.

**Smp.:** 198 °C (zers.).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.25 MHz):  $\delta$  = 209.07 (d, 2P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$  = 29.45 Hz, CPN), 297.55 (d, 2P,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$  = 29.45 Hz, NPN).  **$^1\text{H}$ -NMR** (25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz):  $\delta$  = 0.23 (s, 54H, PNP-Si( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )<sub>3</sub>), 0.37 (s, 54H, CNC-Si( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )<sub>3</sub>), 2.01 (s, 6H, 2\* $o$ -CH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 6H, 2\* $o$ -CH<sub>3</sub>), 3.54 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.75- 6.82 (m, 4H, Ar-H). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2951 (w), 2893 (w), 2355 (vw), 1605 (vw), 1520 (w), 1477 (w), 1441 (w), 1398 (w), 1331 (w), 1242 (m), 1213 (m), 1155 (w), 984 (m), 827 (vs), 754 (s), 710 (m), 683 (s), 623 (s), 552 (m), 546 (m). **Raman** (633 nm, 25 °C, 10 acc., 20 sec.,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2954 (2), 2895 (7), 2845(1), 1608 (1), 1443 (1), 1404 (1), 1379 (1), 1337 (1), 1301 (1), 1263 (1), 1242 (1), 1199 (2), 1187 (1), 1015 (1), 914 (1), 839 (1), 827 (1), 823 (1), 775 (1), 748 (1), 690 (2), 631 (7), 556 (4), 546 (1), 536 (1), 452 (1), 360 (1), 335 (1), 302 (1), 272 (1), 224 (2), 220 (2), 173 (5), 128 (1), 125 (1), 116 (1), 102 (2)

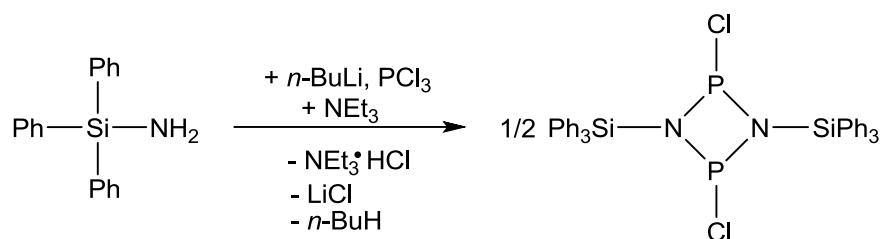
### Darstellung von Ph<sub>3</sub>Si-NH<sub>2</sub> (27)



5.12 g Triphenylsilylchlorid (17.37 mmol) werden in 100 mL Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung wird bei Raumtemperatur unter Rühren Ammoniak aus einer Druckgasflasche eingeleitet. Die Lösung wird 6 Stunden gerührt. Nachdem kein weiterer Niederschlag an NH<sub>4</sub>Cl ausfällt wird die Reaktion beendet. Anschließend wird noch wenige Minuten Argon durch das Reaktionsgefäß geleitet, um den überschüssigen Ammoniak aus dem Kolben zu vertreiben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und anschließend neuer Et<sub>2</sub>O hinzugegeben um den Niederschlag vollständig zu fällen. Der Niederschlag wird mittels einer Fritte (G4) abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein weißer kristalliner Feststoff. Dieser wird in wenigen mL Et<sub>2</sub>O gelöst und bei –40 °C zur Kristallisation gelagert. Nach wenigen Tagen bilden sich Kristalle der reinen Verbindung **27** mit einer Ausbeute von 4.31 g (15.67 mmol, 90.2 %).

**Smp.:** 55 °C (zers.). **EA % berechnet (gefunden):** C 78.5 (78.17), N 5.09 (4.16), H 6.22 (6.25). **<sup>1</sup>H-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300,13 MHz): δ = 0.61 - 0.95 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.17 - 7.23 (m, 9H, Ar-H), 7.62 - 7.68 (m, 6H, Ar-H). **IR** (ATR, 25 °C, 8 scans, cm<sup>-1</sup>): 495 (s), 695 (s), 735 (s), 840 (s), 1110 (s), 1255 (m), 1375 (m), 1425 (s), 1465 (m), 1480 (sh), 1540 (m), 1585 (w), 1770 (w), 1820 (w), 1885 (w), 1960 (w), 2940 (s), 3080 (w), 3380 (m), 3440 (m). **Raman** (633 nm, 25 °C, 10 acc., 20 sec., cm<sup>-1</sup>): 3176 (1), 3134 (1), 3091 (1), 3053 (8), 3002 (1), 2980 (1), 2963 (1), 1587 (5), 1567 (2), 1427 (1), 1335 (1), 1189 (1), 1157 (1), 1103 (2), 1072 (1), 1029 (4), 997 (10), 920 (1), 855 (1), 708 (1), 682 (1). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); m/z (%): 643 (100) [M-Cl]<sup>+</sup>, 679 (12) [M]<sup>+</sup>, 680 (12) [M+H]<sup>+</sup>.

### Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$ (**28**)



**27** (4.31 g, 15.67 mmol) wird in 50 mL Et<sub>2</sub>O gelöst. Zu dieser Lösung wird langsam bei 0 °C unter Rühren *n*-BuLi (2.45 M, 6.39 mL, 15.64 mmol) gelöst in *n*-Hexan getropft. Man erhält eine leicht gelbliche Lösung, die für weitere 30 Minuten bei 0 °C gerührt wird. Anschließend wird die Lösung in einen Tropftrichter überführt. In einem separaten Kolben wird Phosphortrichlorid (1.64 mL, 18.77 mmol) in 20 mL Et<sub>2</sub>O vorgelegt und auf –50 °C gekühlt. Anschließend wird das lithiierte Amin über einen Zeitraum von 1 h bei –50 °C langsam zugetropft. Die Suspension wird für weitere 15 min gerührt und der entstandene Niederschlag über eine G4-Fritte abfiltriert. Nach Beendigung der Reaktion werden das Lösungsmittel und der Überschuss an PCl<sub>3</sub> unter Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein weißer Feststoff welcher erneut in Et<sub>2</sub>O gelöst wird und tropfenweise mit Triethylamin (4.34 mL, 31.29 mmol) bei 0 °C versetzt wird. Die resultierende gelbliche Reaktionslösung wird weitere 30 min gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Der Et<sub>2</sub>O wird entfernt und das Rohprodukt in wenigen mL Toluol gelöst. Bei –40 °C kristallisiert die Verbindung **28** in Toluol. Der Überstand an Toluol wird mit Hilfe einer Spritze abgenommen. Um die Verbindung **28** vollständig zu reinigen wird der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen und filtriert (G4). Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt bis zur gesättigten Lösung. Um Kristalle der Verbindung **28** zu erhalten wird die Lösung bei –40 °C gelagert. Nach zwei Wochen werden farblose Kristalle der reinen Verbindung **28** ( $[\text{ClP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$ ) mit einer Ausbeute von 95.8 mg (1.41 mmol, 18 %) erhalten.

**Smp.:** 217 °C (zers.). **EA. % gefunden (ber.):** C 63.62 (63.86), N 4.12 (4.08), H 4.45 (4.56). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.25 MHz):  $\delta$  = 221.87 (s, 2P). **<sup>1</sup>H-NMR** (25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250.13 MHz):  $\delta$  = 7.0 - 7.17 (m, 20H, 4 Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)), 7.75 - 7.84 (m, 10H, 2 Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)). **IR** (ATR, 25 °C, 8 scans, cm<sup>-1</sup>): 3070 (vw), 3051 (vw), 3001 (vw), 1975 (vw), 1961 (vw), 1892 (vw), 1828 (vw), 1589 (w), 1485 (w), 1427 (s), 1387 (vw), 1333 (vw), 1306 (vw), 1261 (w), 1186 (w), 1159 (vw), 1113 (s), 1066 (w), 1030 (vw), 997 (w), 968 (vw), 920 (s), 852 (m), 837 (s), 739 (m), 710 (s), 694 (vs), 621 (vw), 609 (w), 554 (m), 530 (m). **Raman** (633 nm, 25 °C, 10 acc., 20 sec., cm<sup>-1</sup>): 3176 (1), 3134 (1), 3091 (1), 3053 (8), 3002 (1), 2980 (1), 2963 (1), 1587 (5), 1567 (2), 1427 (1), 1335 (1), 1189 (1), 1157 (1), 1103 (2), 1072 (1), 1029 (4), 997

(10), 920 (1), 855 (1), 708 (1), 682 (1). **MS** (CI pos., *iso*-Butan); m/z (%): 643 (100)  $[M-Cl]^+$ , 679 (12)  $[M]^+$ , 680 (12)  $[M+H]^+$ .

## 5.6 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

**Tabelle 11.** Daten zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **1**, **4** und **7**.

	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>7</b>
	<b>[P(<math>\mu</math>-NHyp)]<sub>2</sub></b>	<b>[P(<math>\mu</math>-NHyp)]<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)</b>	<b>[P(<math>\mu</math>-NHyp)]<sub>2</sub>(ClS<sub>3</sub>)LiC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub></b>
Chem. Formel	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>60</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Li <sup>+</sup> ·C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> ClN <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Si <sub>8</sub> <sup>-</sup>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	585.29	643.37	812.09
Farbe	Pink	Farblos	Farblos
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	9.3153(4)	16.3151(5)	23.9279(1)
<i>b</i> [Å]	24.676(2)	9.4823(3)	17.7584(7)
<i>c</i> [Å]	25.228(2)	26.5543(8)	24.215(1)
$\alpha$ [°]	107.604(2)	90.00	90.00
$\beta$ [°]	92.430(2)	106.453(2)	90.00
$\gamma$ [°]	90.079(2)	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	5522.0(4)	3939.9(2)	10289.5(7)
<i>Z</i>	6	4	8
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.056	1.085	1.152
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.39	0.37	0.47
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	123	173
Gesammelte Reflexe	115109	64239	70319
Unabhängige Reflexe	24538	14192	11806
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11225	9807	5364
R <sub>int.</sub>	0.102	0.055	0.199
<i>F</i> (000)	1908	1400	3824
$R_1$ (R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.061	0.042	0.088
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> )	0.144	0.099	0.152
GooF	0.977	1.019	1.013
Parameter	865	346	452

**Tabelle 12.** Daten zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **8**, **9** und **10**.

	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
	<b>[Li(<math>\mu</math>-SeHyp)]<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>[P(<math>\mu</math>-NHyp)]<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO)</b>	<b>[P(<math>\mu</math>-NHyp)]<sub>2</sub>CS<sub>2</sub></b>
Chem. Formel	C <sub>26</sub> H <sub>74</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Se <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>60</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	847.37	643.37	661.42
Farbe	Farblos	Gelb	Grün
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	13.6075(8)	16.5810(8)	9.0101(3)
<i>b</i> [Å]	14.6832(1)	18.381(2)	9.6542(3)
<i>c</i> [Å]	12.6123(8)	13.4374(6)	25.0750(8)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	92.256(2)
$\beta$ [°]	102.252(4)	105.686(2)	97.442(2)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	114.823(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2462.6(3)	3942.9(3)	1952.28(2)
<i>Z</i>	2	4	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.143	1.084	1.125
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.72	0.37	0.48
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
Gesammelte Reflexe	31430	66010	50673
Unabhängige Reflexe	6478	12555	11806
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3921	8660	5364
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.089	0.058	0.199
<i>F</i> (000)	896	1400	3824
$R_1$ ( $R$ [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ])	0.043	0.043	0.088
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( $F^2$ )	0.095	0.109	0.152
GooF	0.986	1.058	1.013
Parameter	201	403	452

**Tabelle 13.** Daten zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **14**, **15** und **17**.

	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>17</b>
	<b>[Hyp-NPN-(Hyp)PN-Ter]</b>	<b>[Hyp-NPN-(Dipp)PN-Hyp]</b>	<b>[Mes*NN-HypN(PN)<sub>2</sub>Hyp]</b>
Chem. Formel	C <sub>42</sub> H <sub>79</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>71</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>83</sub> N <sub>5</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	912.47	760.55	872.73
Farbe	Rot	Gelb	Orange
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	12.2279(3)	17.1451(5)	24.529(2)
<i>b</i> [Å]	25.2486(6)	29.6479(1)	16.3202(8)
<i>c</i> [Å]	18.1920(4)	12.8795(4)	27.907(2)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	95.036(1)	131.040(1)	100.935(2)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	5594.9(2)	4938.0(3)	10986.9(1)
<i>Z</i>	4	4	8
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.084	1.023	1.057
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.28	0.30	0.28
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
Gesammelte Reflexe	91381	40301	91036
Unabhängige Reflexe	18592	8556	17484
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10255	5303	12932
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.080	0.067	0.033
<i>F</i> (000)	1976	1656	3808
$R_1$ ( $R$ [ $F^2$ $> 2\sigma(F^2)$ ])	0.055	0.044	0.044
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( $F^2$ )	0.127	0.112	0.127
GooF	1.011	1.009	1.019
Parameter	524	207	640

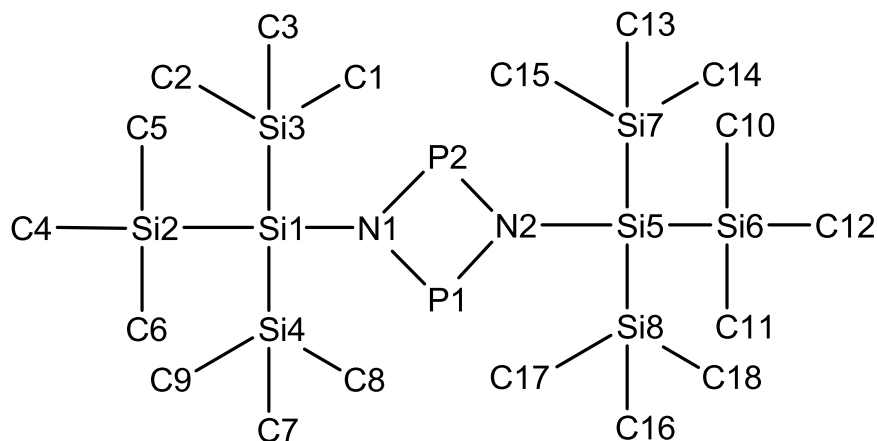
**Tabelle 14.** Daten zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **19**, **20** und **28**.

	<b>19</b> [Hyp <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> CNDmp]	<b>20</b> [Hyp <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> CNMes]	<b>28</b> [CIP( $\mu$ -NSiPh <sub>3</sub> )] <sub>2</sub>
Chem. Formel	C <sub>27</sub> H <sub>63</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>65</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> *2(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
M [g·mol <sup>-1</sup> ]	716.46	730.49	849.49
Farbe	Gelb	Gelb	Farblos
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> [Å]	29.0174(13)	29.0404(12)	24.2117(11)
<i>b</i> [Å]	9.5931(4)	9.6147(4)	10.0911(4)
<i>c</i> [Å]	32.4315(16)	32.3626(14)	16.5367(7)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	104.701(2)	105.309	97.864(3)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	8732.3(7)	8715.5(6)	4002.3(3)
<i>Z</i>	8	8	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.090	1.113	1.410
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.34	0.34	0.60
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123	123
Gesammelte Reflexe	99370	99670	47970
Unabhängige Reflexe	15133	15706	10101
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9928	9727	6054
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.065	0.067	0.086
<i>F</i> (000)	3104	3168	1744
$R_1$ ( $R = \frac{\sum [F^2 - \langle F^2 \rangle]}{2\sigma(F^2)}$ )	0.049	0.046	0.050
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.125	0.107	0.107
GooF	1.010	1.027	1.001
Parameter	381	398	479



## 5.7 Ausgewählte Atomabstände und Winkel in den Strukturen

**Schema 1.** Nummerierungsschema von **1**.

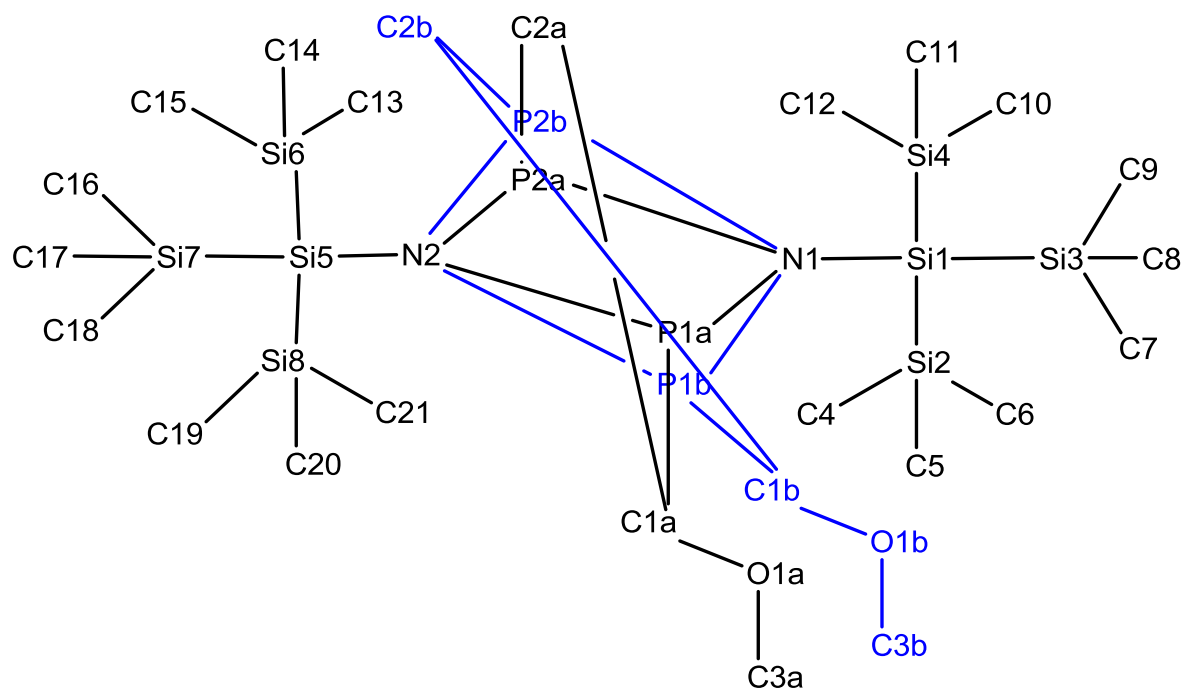


**Tabelle 15.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **1**.

<b>P1—N2</b>	1.692(3)	<b>N2—Si5—Si6</b>	107.62(10)
<b>P1—N1</b>	1.698(3)	<b>Si6—Si5—Si8</b>	111.91(6)
<b>P1—P2</b>	2.5139(15)	<b>N2—P2—N1—P1</b>	1.36(15)
<b>P2—N1</b>	1.684(3)	<b>N2—P2—N1—Si1</b>	−174.2(2)
<b>P2—N2</b>	1.689(3)	<b>P1—P2—N1—Si1</b>	−175.6(3)
<b>N1—Si1</b>	1.790(3)	<b>N2—P1—N1—P2</b>	−1.36(15)
<b>N2—Si5</b>	1.789(3)	<b>N2—P1—N1—Si1</b>	174.0(3)
<b>Si1—Si3</b>	2.3460(15)	<b>P2—P1—N1—Si1</b>	175.4(3)
<b>Si2—C5</b>	1.861(4)	<b>N1—P2—N2—P1</b>	−1.36(15)
<b>Si5—Si6</b>	2.3496(14)	<b>N1—P2—N2—Si5</b>	174.9(2)
<b>Si6—C12</b>	1.853(4)	<b>P1—P2—N2—Si5</b>	176.3(3)
<b>N2—P1—N1</b>	83.68(14)	<b>N1—P1—N2—P2</b>	1.35(15)
<b>N2—P1—P2</b>	41.92(10)	<b>N1—P1—N2—Si5</b>	−174.7(3)
<b>N1—P1—P2</b>	41.78(10)	<b>P2—P1—N2—Si5</b>	−176.1(3)
<b>N1—P2—N2</b>	84.21(14)	<b>P2—N1—Si1—Si3</b>	81.6(2)
<b>N1—P2—P1</b>	42.21(10)	<b>P2—N1—Si1—Si2</b>	−38.0(3)
<b>N2—P2—P1</b>	42.02(9)	<b>P1—N1—Si1—Si3</b>	−92.3(2)
<b>P2—N1—P1</b>	96.02(14)	<b>P1—N1—Si1—Si2</b>	148.0(2)
<b>P2—N1—Si1</b>	130.32(18)	<b>P2—N1—Si1—Si4</b>	−160.46(19)
<b>P1—N1—Si1</b>	133.48(17)	<b>P1—N1—Si1—Si4</b>	25.6(3)

<b>P2—N2—P1</b>	96.05(14)	<b>P2—N2—Si5—Si6</b>	39.4(3)
<b>P2—N2—Si5</b>	130.28(17)	<b>P1—N2—Si5—Si6</b>	−145.8(2)
<b>P1—N2—Si5</b>	133.54(17)	<b>P2—N2—Si5—Si8</b>	160.23(19)
<b>N1—Si1—Si3</b>	106.99(11)	<b>P1—N2—Si5—Si8</b>	−24.9(3)
<b>Si3—Si1—Si2</b>	110.94(6)	<b>P2—N2—Si5—Si7</b>	−82.0(2)

**Schema 2.** Nummerierungsschema von **4**.

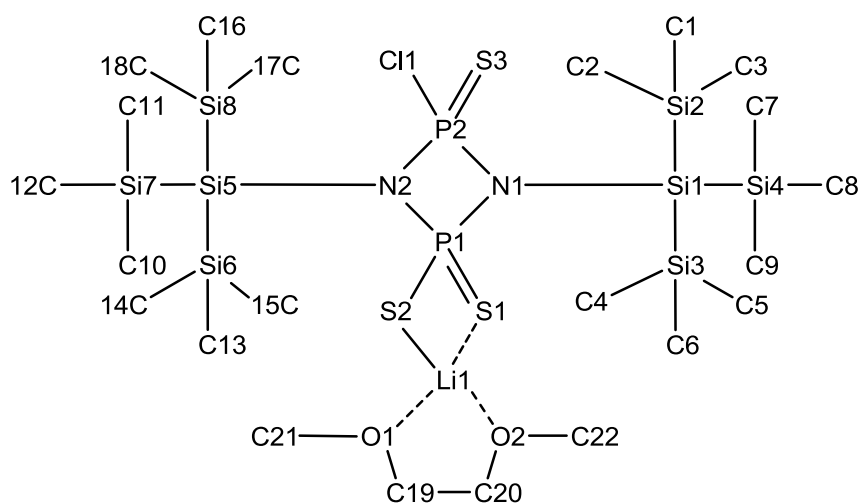


**Tabelle 16.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **4**.

<b>N1—P2A</b>	1.7257(18)	<b>C2A—P2A—P1A</b>	76.23(7)
<b>N1—P1A</b>	1.7348(14)	<b>C3A—O1A—C1A</b>	113.91(15)
<b>N1—Si1</b>	1.7556(12)	<b>O1A—C1A—C2A</b>	113.92(16)
<b>N2—P1A</b>	1.7361(14)	<b>O1A—C1A—P1A</b>	106.49(13)
<b>N2—P2A</b>	1.7381(19)	<b>C2A—C1A—P1A</b>	104.37(12)
<b>N2—Si5</b>	1.7599(12)	<b>O1A—C1A—H1A</b>	110.6
<b>Si1—Si3</b>	2.3506(6)	<b>C2A—C1A—H1A</b>	110.6
<b>Si1—Si2</b>	2.3530(6)	<b>P1A—C1A—H1A</b>	110.6
<b>Si1—Si4</b>	2.3545(6)	<b>C1A—C2A—P2A</b>	104.11(12)
<b>Si2—C5</b>	1.8724(18)	<b>C1A—C2A—H2A</b>	110.9
<b>Si2—C4</b>	1.8748(18)	<b>P2A—C2A—H2A</b>	110.9
<b>P1A—C1A</b>	1.895(2)	<b>O1A—C3A—H3A</b>	109.5
<b>P1A—P2A</b>	2.4616(11)	<b>O1A—C3A—H3C</b>	109.5
<b>P2A—C2A</b>	1.877(2)	<b>H3A—C3A—H3C</b>	109.5
<b>O1A—C3A</b>	1.395(3)	<b>P2A—N1—Si1—Si3</b>	15.21(14)
<b>O1A—C1A</b>	1.417(2)	<b>P1A—N1—Si1—Si3</b>	−166.27(10)
<b>C1A—C2A</b>	1.534(3)	<b>P2A—N1—Si1—Si2</b>	−104.40(13)
<b>C2A—H2A</b>	0.9900	<b>P1A—N1—Si1—Si2</b>	74.12(11)

<b>P2A—N1—P1A</b>	90.69(7)	<b>P2A—N1—Si1—Si4</b>	135.55(12)
<b>P2A—N1—Si1</b>	136.47(9)	<b>P1A—N1—Si1—Si4</b>	−45.93(12)
<b>P1A—N1—Si1</b>	132.83(8)	<b>P1A—N2—Si5—Si6</b>	122.15(10)
<b>P1A—N2—P2A</b>	90.23(7)	<b>P2A—N2—Si5—Si6</b>	−48.51(13)
<b>P1A—N2—Si6</b>	136.7(2)	<b>P1A—N2—Si5—Si8</b>	−117.96(11)
<b>P1A—N2—Si5</b>	133.76(8)	<b>P2A—N2—Si5—Si8</b>	71.39(13)
<b>P2A—N2—Si5</b>	135.62(9)	<b>P2A—N1—P1A—N2</b>	24.84(7)
<b>N1—Si1—Si3</b>	109.29(4)	<b>Si1—N1—P1A—N2</b>	−154.14(12)
<b>N1—Si1—Si2</b>	106.78(5)	<b>P2A—N1—P1A—C1A</b>	−67.91(8)
<b>Si3—Si1—Si2</b>	110.56(2)	<b>Si1—N1—P1A—C1A</b>	113.11(12)
<b>N1—Si1—Si4</b>	109.38(5)	<b>P2A—N2—P1A—N1</b>	−24.65(7)
<b>Si3—Si1—Si4</b>	109.88(2)	<b>Si5—N2—P1A—N1</b>	161.87(12)
<b>Si2—Si1—Si4</b>	110.89(2)	<b>Si5—N2—P1A—C1A</b>	−107.65(12)
<b>C5—Si2—C4</b>	108.34(9)	<b>P1A—N2—P2A—N1</b>	24.78(7)
<b>C5—Si2—C6</b>	108.33(9)	<b>C3A—O1A—C1A—C2A</b>	−81.8(3)
<b>C4—Si2—C6</b>	108.89(10)	<b>C3A—O1A—C1A—P1A</b>	163.7(2)
<b>N1—P1A—N2</b>	83.92(6)	<b>N1—P1A—C1A—O1A</b>	163.31(13)
<b>N1—P1A—C1A</b>	90.77(8)	<b>N2—P1A—C1A—O1A</b>	79.36(13)
<b>N2—P1A—C1A</b>	92.81(8)	<b>P2A—P1A—C1A—O1A</b>	121.12(13)
<b>N1—P1A—P2A</b>	44.51(6)	<b>N1—P1A—C1A—C2A</b>	42.48(12)
<b>N2—P1A—P2A</b>	44.92(6)	<b>N2—P1A—C1A—C2A</b>	−41.46(12)
<b>C1A—P1A—P2A</b>	75.28(7)	<b>P2A—P1A—C1A—C2A</b>	0.30(11)
<b>N1—P2A—N2</b>	84.13(8)	<b>O1A—C1A—C2A—P2A</b>	−116.12(15)
<b>N1—P2A—C2A</b>	91.74(9)	<b>P1A—C1A—C2A—P2A</b>	−0.39(15)
<b>N2—P2A—C2A</b>	93.34(9)	<b>N1—P2A—C2A—C1A</b>	−42.12(14)
<b>N1—P2A—P1A</b>	44.81(5)	<b>N2—P2A—C2A—C1A</b>	42.10(14)
<b>N2—P2A—P1A</b>	44.85(5)	<b>P1A—P2A—C2A—C1A</b>	0.30(11)

**Schema 3.** Nummerierungsschema von 7.



**Tabelle 17.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 7.

<b>P1—N2</b>	1.712(4)	<b>N1—P1—P2—S3</b>	90.0(2)
<b>P1—N1</b>	1.715(4)	<b>S1—P1—P2—S3</b>	0.46(17)
<b>P1—S1</b>	1.9546(19)	<b>S2—P1—P2—S3</b>	−179.77(12)
<b>P1—S2</b>	1.9632(18)	<b>Li1—P1—P2—S3</b>	93(7)
<b>P1—P2</b>	2.4527(18)	<b>N2—P1—P2—Cl1</b>	91.4(2)
<b>P1—Li1</b>	2.942(9)	<b>N1—P1—P2—Cl1</b>	−90.1(2)
<b>P1—Li1</b>	2.942(9)	<b>S1—P1—P2—Cl1</b>	−179.62(10)
<b>P2—N2</b>	1.654(4)	<b>S2—P1—P2—Cl1</b>	0.16(13)
<b>P2—N1</b>	1.656(4)	<b>Li1—P1—P2—Cl1</b>	−87(7)
<b>P2—S3</b>	1.916(2)	<b>N2—P1—S1—Li1</b>	−134.9(3)
<b>P2—Cl1</b>	2.017(2)	<b>N1—P1—S1—Li1</b>	130.7(3)
<b>S1—Li1</b>	2.491(9)	<b>S2—P1—S1—Li1</b>	−1.8(3)
<b>S2—Li1</b>	2.539(10)	<b>P2—P1—S1—Li1</b>	178.0(3)
<b>N1—Si1</b>	1.798(4)	<b>N2—P1—S2—Li1</b>	134.7(3)
<b>N2—Si5</b>	1.806(4)	<b>N1—P1—S2—Li1</b>	−131.0(3)
<b>O1—C19</b>	1.405(7)	<b>S1—P1—S2—Li1</b>	1.7(3)
<b>O1—C21</b>	1.418(7)	<b>P2—P1—S2—Li1</b>	−178.0(3)
<b>O1—Li1</b>	1.967(10)	<b>N2—P2—N1—P1</b>	−1.0(2)
<b>O2—C20</b>	1.384(7)	<b>S3—P2—N1—P1</b>	−125.82(16)
<b>O2—C22</b>	1.437(7)	<b>Cl1—P2—N1—P1</b>	107.58(16)

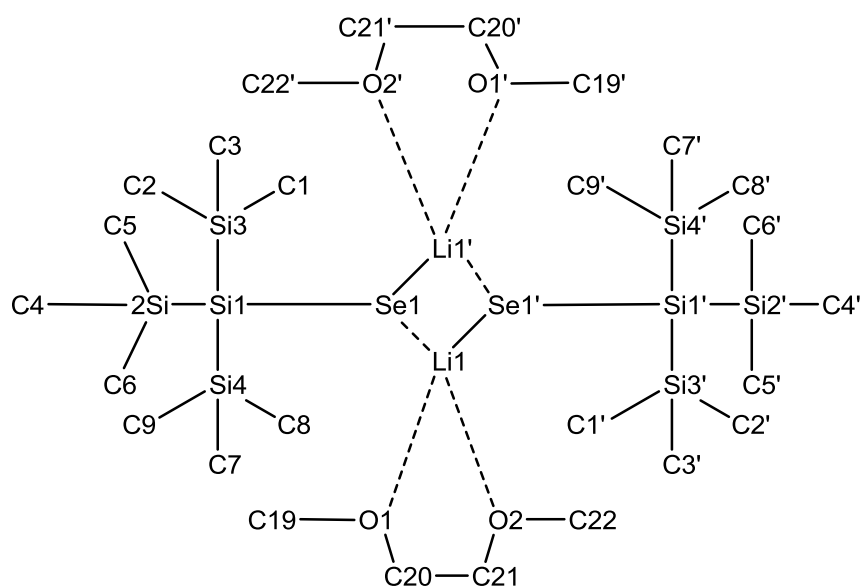
<b>O2—Li1</b>	1.966(11)	<b>N2—P2—N1—Si1</b>	171.4(4)
<b>Si1—Si2</b>	2.371(2)	<b>S3—P2—N1—Si1</b>	46.6(4)
<b>Si2—C3</b>	1.864(6)	<b>Cl1—P2—N1—Si1</b>	−80.0(4)
<b>Si5—Si7A</b>	2.365(4)	<b>P1—P2—N1—Si1</b>	172.4(5)
<b>Si6—C12</b>	1.858(6)	<b>N2—P1—N1—P2</b>	1.0(2)
<b>N2—P1—N1</b>	84.70(18)	<b>S1—P1—N1—P2</b>	114.05(16)
<b>N2—P1—S1</b>	113.25(15)	<b>S2—P1—N1—P2</b>	−112.39(16)
<b>N1—P1—S1</b>	113.54(16)	<b>Li1—P1—N1—P2</b>	−179.9(3)
<b>N2—P1—S2</b>	113.56(15)	<b>N2—P1—N1—Si1</b>	−172.0(3)
<b>N1—P1—S2</b>	112.93(15)	<b>S1—P1—N1—Si1</b>	−58.9(3)
<b>S1—P1—S2</b>	115.23(9)	<b>S2—P1—N1—Si1</b>	74.6(3)
<b>N2—P1—P2</b>	42.32(13)	<b>P2—P1—N1—Si1</b>	−173.0(4)
<b>N1—P1—P2</b>	42.38(13)	<b>Li1—P1—N1—Si1</b>	7.2(5)
<b>S1—P1—P2</b>	123.15(8)	<b>N1—P2—N2—P1</b>	1.0(2)
<b>S2—P1—P2</b>	121.62(8)	<b>S3—P2—N2—P1</b>	126.45(15)
<b>N2—P1—Li1</b>	139.3(2)	<b>Cl1—P2—N2—P1</b>	−106.72(16)
<b>N1—P1—Li1</b>	136.0(2)	<b>N1—P2—N2—Si5</b>	−164.8(3)
<b>S1—P1—Li1</b>	56.9(2)	<b>S3—P2—N2—Si5</b>	−39.4(4)
<b>S2—P1—Li1</b>	58.3(2)	<b>Cl1—P2—N2—Si5</b>	87.4(3)
<b>P2—P1—Li1</b>	178.3(2)	<b>P1—P2—N2—Si5</b>	−165.8(5)
<b>N2—P2—N1</b>	88.43(19)	<b>N1—P1—N2—P2</b>	−1.0(2)
<b>N2—P2—S3</b>	120.23(16)	<b>S1—P1—N2—P2</b>	−114.34(16)
<b>N1—P2—S3</b>	120.97(16)	<b>S2—P1—N2—P2</b>	111.76(16)
<b>N2—P2—Cl1</b>	108.19(16)	<b>Li1—P1—N2—P2</b>	179.9(3)
<b>N1—P2—Cl1</b>	107.31(17)	<b>N1—P1—N2—Si5</b>	165.7(3)
<b>S3—P2—Cl1</b>	109.57(10)	<b>S1—P1—N2—Si5</b>	52.3(3)
<b>N2—P2—P1</b>	44.17(13)	<b>S2—P1—N2—Si5</b>	−81.6(3)
<b>N1—P2—P1</b>	44.27(13)	<b>P2—P1—N2—Si5</b>	166.7(4)
<b>S3—P2—P1</b>	135.95(10)	<b>Li1—P1—N2—Si5</b>	−13.4(5)
<b>Cl1—P2—P1</b>	114.48(9)	<b>C20—O2—Li1—O1</b>	−10.8(6)
<b>P1—S1—Li1</b>	81.9(2)	<b>C22—O2—Li1—O1</b>	−158.4(6)
<b>P1—S2—Li1</b>	80.5(2)	<b>C20—O2—Li1—S1</b>	178.1(5)
<b>P2—N1—P1</b>	93.35(19)	<b>C22—O2—Li1—S1</b>	30.4(8)

<b>P2—N1—Si1</b>	135.4(2)	<b>C20—O2—Li1—S2</b>	86(3)
<b>P1—N1—Si1</b>	130.8(2)	<b>C22—O2—Li1—S2</b>	−61(3)
<b>P2—N2—P1</b>	93.51(19)	<b>C20—O2—Li1—P1</b>	167.7(7)
<b>P2—N2—Si5</b>	134.3(2)	<b>C22—O2—Li1—P1</b>	20.1(11)
<b>P1—N2—Si5</b>	130.5(2)	<b>C19—O1—Li1—O2</b>	−13.9(6)
<b>C19—O1—C21</b>	113.7(5)	<b>C21—O1—Li1—O2</b>	−163.0(6)
<b>C19—O1—Li1</b>	110.8(5)	<b>C19—O1—Li1—S1</b>	79(4)
<b>C21—O1—Li1</b>	128.8(5)	<b>C21—O1—Li1—S1</b>	−70(4)
<b>C20—O2—C22</b>	113.6(5)	<b>C19—O1—Li1—S2</b>	175.2(4)
<b>C20—O2—Li1</b>	111.9(5)	<b>C21—O1—Li1—S2</b>	26.1(8)
<b>C22—O2—Li1</b>	127.1(5)	<b>C19—O1—Li1—P1</b>	167.6(7)
<b>O2—Li1—O1</b>	82.3(4)	<b>C21—O1—Li1—P1</b>	18.5(11)
<b>O2—Li1—S1</b>	98.1(4)	<b>P1—S1—Li1—O2</b>	−169.5(4)
<b>O1—Li1—S1</b>	171.2(6)	<b>P1—S1—Li1—O1</b>	98(4)
<b>O2—Li1—S2</b>	170.9(6)	<b>P1—S1—Li1—S2</b>	1.25(18)
<b>O1—Li1—S2</b>	98.7(4)	<b>P1—S2—Li1—O2</b>	92(3)
<b>S1—Li1—S2</b>	82.3(3)	<b>P1—S2—Li1—O1</b>	−172.4(4)
<b>O2—Li1—P1</b>	138.3(4)	<b>P1—S2—Li1—S1</b>	−1.25(18)
<b>O1—Li1—P1</b>	139.4(5)	<b>N2—P1—Li1—O2</b>	103.7(7)
<b>S1—Li1—P1</b>	41.12(14)	<b>N1—P1—Li1—O2</b>	−75.0(9)
<b>S2—Li1—P1</b>	41.15(15)	<b>S1—P1—Li1—O2</b>	15.7(6)
<b>N1—Si1—Si2</b>	109.38(14)	<b>S2—P1—Li1—O2</b>	−166.2(9)
<b>N1—Si1—Si3</b>	111.74(14)	<b>P2—P1—Li1—O2</b>	−78(7)
<b>Si2—Si1—Si3</b>	107.91(8)	<b>N2—P1—Li1—O1</b>	−78.6(9)
<b>N1—Si1—Si4</b>	109.46(15)	<b>N1—P1—Li1—O1</b>	102.7(7)
<b>N2—Si5—Si7A</b>	111.94(17)	<b>S1—P1—Li1—O1</b>	−166.6(9)
<b>Si7A—Si5—Si8</b>	113.93(11)	<b>S2—P1—Li1—O1</b>	11.5(6)
<b>N1—P1—P2—N2</b>	178.6(3)	<b>P2—P1—Li1—O1</b>	100(7)
<b>S1—P1—P2—N2</b>	89.0(2)	<b>N2—P1—Li1—S1</b>	88.0(3)
<b>S2—P1—P2—N2</b>	−91.2(2)	<b>N1—P1—Li1—S1</b>	−90.7(3)
<b>Li1—P1—P2—N2</b>	−179(100)	<b>S2—P1—Li1—S1</b>	178.1(3)
<b>N2—P1—P2—N1</b>	−178.6(3)	<b>P2—P1—Li1—S1</b>	−94(7)
<b>S1—P1—P2—N1</b>	−89.5(2)	<b>N2—P1—Li1—S2</b>	−90.1(4)

<b>S2—P1—P2—N1</b>	90.2(2)	<b>N1—P1—Li1—S2</b>	91.2(3)
<b>Li1—P1—P2—N1</b>	3(7)	<b>S1—P1—Li1—S2</b>	−178.1(3)
<b>N2—P1—P2—S3</b>	−88.6(2)	<b>P2—P1—Li1—S2</b>	88(7)



**Schema 3.** Nummerierungsschema von **8**.



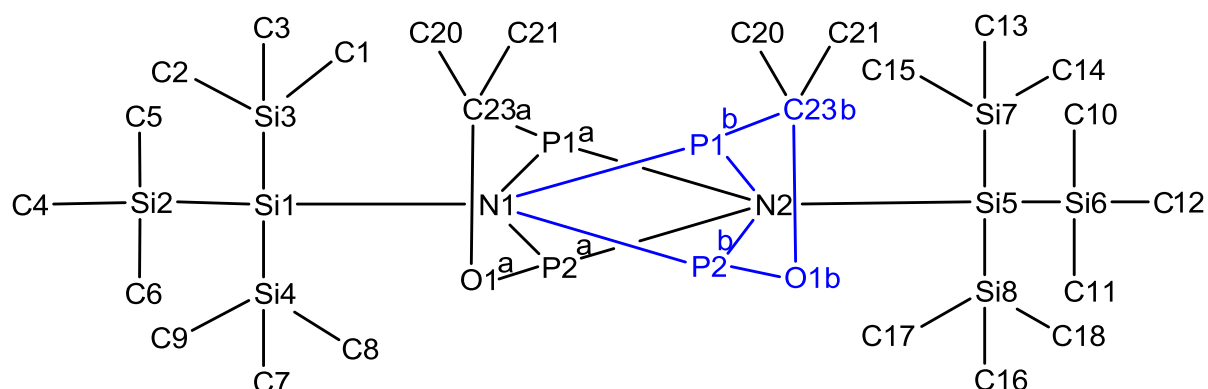
Symmetriecode: (')  $-x, -y, 1-z$ .

**Tabelle 18.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **8**.

Se1—Si1	2.2695(8)	Si2—Si1—Si3	107.37(4)
Se1—Li1'	2.576(5)	Si4—Si1—Si3	108.67(4)
Se1—Li1	2.627(5)	O1—Li1—O2	83.19(19)
Si1—Si2	2.3416(10)	O1—Li1—Se1	107.3(2)
Si2—C3	1.869(4)	O2—Li1—Se1	130.3(2)
Se1'—Si1'	2.2695(8)	O1—Li2—Se1'	132.0(2)
Se1'—Li1	2.627(5)	O2—Li2—Se1'	105.3(2)
Se1'—Li1'	2.576(5)	Se1—Li1—Se1'	102.21(16)
Si1'—Si2'	2.3416(10)	O1—Li1—Li1'	140.5(3)
Si2'—C2'	1.869(4)	O2—Li1—Li1'	136.3(3)
Li1'—O2'	1.992(5)	Se1—Li1—Li1'	51.79(14)
Li1'—O1'	2.014(5)	Se1'—Li1—Li1'	50.42(12)
Li1'—Li1	3.267(9)	C10—O1—C12	112.2(2)
O2'—C13'	1.416(4)	C10—O1—Li1	110.0(2)
O2'—C11'	1.425(4)	C12—O1—Li1	128.3(2)
O1'—C10'	1.430(3)	C13—O2—C11	112.1(2)
O1'—C12'	1.431(3)	C13—O2—Li1	122.8(2)
C11'—C10'	1.480(4)	C11—O2—Li1	107.5(2)

<b>Si1—Se1—Li1'</b>	114.73(11)	<b>O1—C20—C21</b>	108.8(2)
<b>Si1—Se1—Li1</b>	116.52(11)	<b>O2—C21—C20</b>	107.7(3)
<b>Li1'—Se1—Li1</b>	77.79(16)	<b>C12—O1—C10—C11</b>	174.7(3)
<b>Se1—Si1—Si2</b>	110.06(4)	<b>Li1—O1—C10—C11</b>	−35.9(3)
<b>Se1—Si1—Si4</b>	107.34(4)	<b>C13—O2—C11—C10</b>	179.2(3)
<b>Si2—Si1—Si4</b>	110.81(4)	<b>Li1—O2—C11—C10</b>	−43.0(3)
<b>Se1—Si1—Si3</b>	112.62(4)	<b>O1—C10—C11—O2</b>	52.9(3)

**Schema 4.** Nummerierungsschema von **9**.

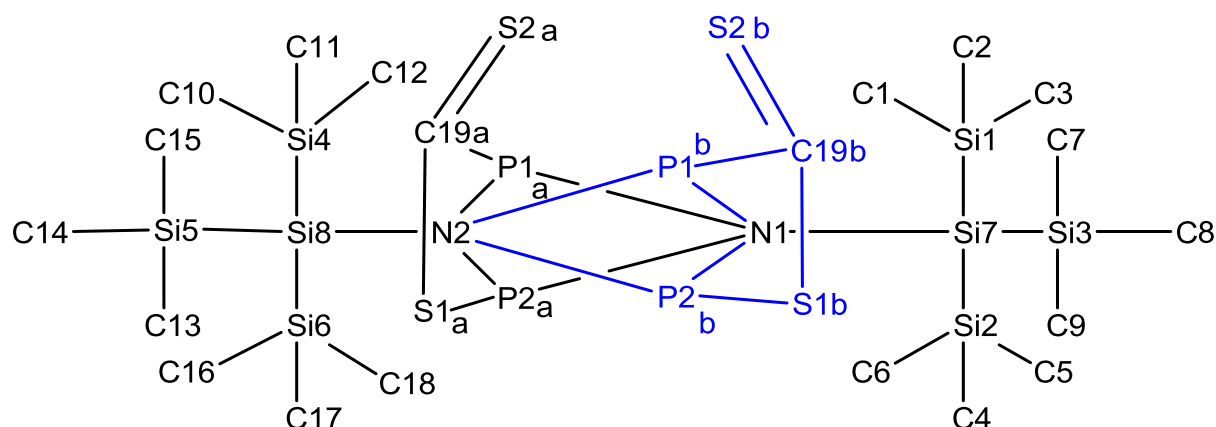


**Tabelle 19.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **9** für die Hauptlage.

<b>P1A—N1</b>	1.7138(14)	<b>N2—P1A—P2A—N1</b>	−134.27(10)
<b>P1A—N2</b>	1.7230(13)	<b>C23A—P1A—P2A—N1</b>	114.1(3)
<b>P1A—C23A</b>	1.893(9)	<b>N2—P2A—O1A—C23A</b>	39.7(4)
<b>P1A—P2A</b>	2.4156(10)	<b>N1—P2A—O1A—C23A</b>	−43.0(4)
<b>P2A—O1A</b>	1.6482(19)	<b>P1A—P2A—O1A—C23A</b>	−1.8(4)
<b>P2A—N2</b>	1.7489(15)	<b>P2A—O1A—C23A—C21</b>	−119.9(4)
<b>P2A—N1</b>	1.7567(14)	<b>P2A—O1A—C23A—C20</b>	117.7(4)
<b>O1A—C23A</b>	1.491(13)	<b>P2A—O1A—C23A—P1A</b>	2.3(5)
<b>C23A—C21</b>	1.456(11)	<b>N1—P1A—C23A—C21</b>	157.6(6)
<b>C23A—C20</b>	1.537(9)	<b>N2—P1A—C23A—C21</b>	73.6(6)
<b>N1—Si1</b>	1.7610(13)	<b>P2A—P1A—C23A—C21</b>	115.9(6)
<b>N2—Si5</b>	1.7596(13)	<b>N1—P1A—C23A—O1A</b>	40.1(5)
<b>Si1—Si2</b>	2.3449(6)	<b>N2—P1A—C23A—O1A</b>	−43.9(5)
<b>Si1—Si4</b>	2.3487(6)	<b>P2A—P1A—C23A—O1A</b>	−1.5(4)
<b>Si1—Si3</b>	2.3571(6)	<b>N1—P1A—C23A—C20</b>	−71.1(7)
<b>Si2—C1</b>	1.866(2)	<b>N2—P1A—C23A—C20</b>	−155.1(7)
<b>Si5—Si6</b>	2.3429(7)	<b>P2A—P1A—C23A—C20</b>	−112.8(8)
<b>Si5—Si8</b>	2.3433(6)	<b>N2—P1A—N1—P2A</b>	31.41(7)
<b>Si5—Si7A</b>	2.361(4)	<b>C23A—P1A—N1—P2A</b>	−60.2(3)
<b>Si6—C10</b>	1.858(3)	<b>N2—P1A—N1—Si1</b>	−160.32(13)
<b>N1—P1A—N2</b>	83.87(7)	<b>C23A—P1A—N1—Si1</b>	108.1(3)
<b>N1—P1A—C23A</b>	93.7(4)	<b>P2A—P1A—N1—Si1</b>	168.27(16)
<b>N2—P1A—C23A</b>	92.0(3)	<b>N2—P2A—N1—P1A</b>	−31.04(7)

<b>N1—P1A—P2A</b>	46.63(5)	<b>O1A—P2A—N1—Si1</b>	−104.36(12)
<b>N2—P1A—P2A</b>	46.36(5)	<b>N2—P2A—N1—Si1</b>	159.13(11)
<b>C23A—P1A—P2A</b>	71.6(4)	<b>P1A—P2A—N1—Si1</b>	−169.83(14)
<b>O1A—P2A—N2</b>	97.41(9)	<b>N1—P1A—N2—P2A</b>	−31.57(7)
<b>O1A—P2A—N1</b>	97.11(9)	<b>C23A—P1A—N2—P2A</b>	62.0(4)
<b>N2—P2A—N1</b>	81.86(7)	<b>N1—P1A—N2—Si5</b>	162.01(12)
<b>O1A—P2A—P1A</b>	78.18(8)	<b>C23A—P1A—N2—Si5</b>	−104.5(4)
<b>N2—P2A—P1A</b>	45.48(5)	<b>P2A—P1A—N2—Si5</b>	−166.42(15)
<b>N1—P2A—P1A</b>	45.16(5)	<b>O1A—P2A—N2—P1A</b>	−65.31(8)
<b>C23A—O1A—P2A</b>	108.8(3)	<b>N1—P2A—N2—P1A</b>	30.86(6)
<b>C21—C23A—O1A</b>	108.9(6)	<b>O1A—P2A—N2—Si5</b>	102.62(12)
<b>C21—C23A—C20</b>	113.9(6)	<b>N1—P2A—N2—Si5</b>	−161.21(11)
<b>O1A—C23A—C20</b>	105.2(8)	<b>P1A—P2A—N2—Si5</b>	167.93(14)
<b>C21—C23A—P1A</b>	115.4(7)	<b>P1A—N1—Si1—Si2</b>	8.08(14)
<b>O1A—C23A—P1A</b>	101.4(5)	<b>P2A—N1—Si1—Si2</b>	172.36(9)
<b>C20—C23A—P1A</b>	110.7(5)	<b>P1A—N1—Si1—Si4</b>	125.53(12)
<b>P1A—N1—Si1</b>	139.34(8)	<b>P2A—N1—Si1—Si4</b>	−70.18(11)
<b>P2A—N1—Si1</b>	131.40(8)	<b>P1A—N1—Si1—Si3</b>	−115.56(12)
<b>P1A—N2—P2A</b>	88.17(7)	<b>P2A—N1—Si1—Si3</b>	48.72(12)
<b>P1A—N2—Si5</b>	138.48(8)	<b>N1—Si1—Si2—C3</b>	−174.60(10)
<b>P2A—N2—Si5</b>	131.91(8)	<b>Si4—Si1—Si2—C3</b>	70.08(9)
<b>N1—Si1—Si2</b>	110.35(5)	<b>P1A—N2—Si5—Si6</b>	−1.78(14)
<b>Si2—Si1—Si4</b>	108.90(2)	<b>P2A—N2—Si5—Si6</b>	−163.40(9)
<b>N2—Si5—Si6</b>	111.34(5)	<b>P1A—N2—Si5—Si8</b>	−118.54(11)
<b>Si6—Si5—Si7A</b>	108.87(9)	<b>P2A—N2—Si5—Si8</b>	79.84(11)
<b>N1—P1A—P2A—O1A</b>	−112.73(9)	<b>P1A—N2—Si5—Si7A</b>	120.39(13)
<b>N2—P1A—P2A—O1A</b>	113.00(9)	<b>P2A—N2—Si5—Si7A</b>	−41.23(14)
<b>C23A—P1A—P2A—O1A</b>	1.4(3)	<b>N2—Si5—Si6—C11</b>	−51.00(12)
<b>N1—P1A—P2A—N2</b>	134.27(9)	<b>Si8—Si5—Si6—C11</b>	64.61(11)
<b>C23A—P1A—P2A—N2</b>	−111.6(3)	<b>Si7A—Si5—Si6—C11</b>	−174.95(16)

**Schema 5.** Nummerierungsschema von **10**.

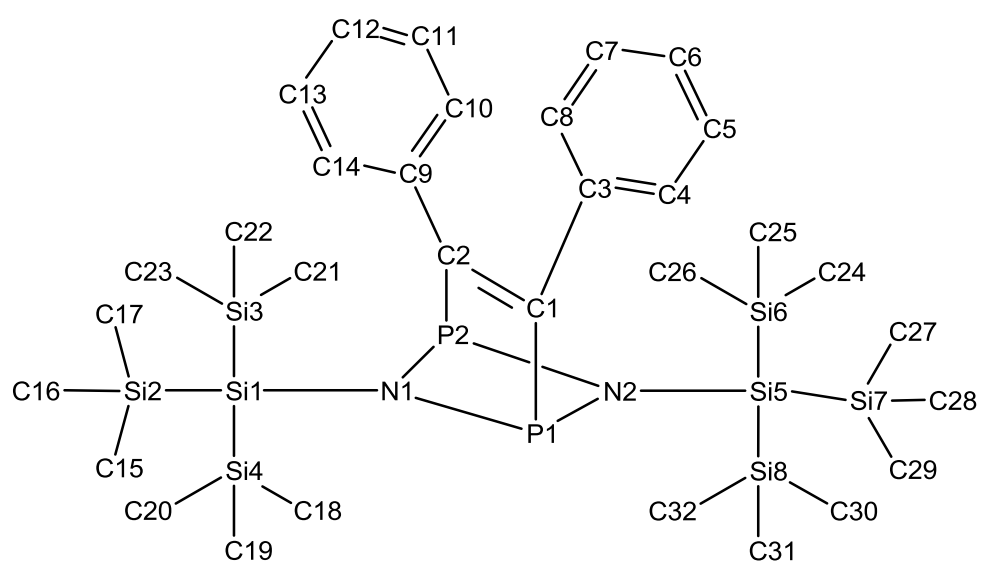


**Tabelle 20.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **10** für die Hauptlage.

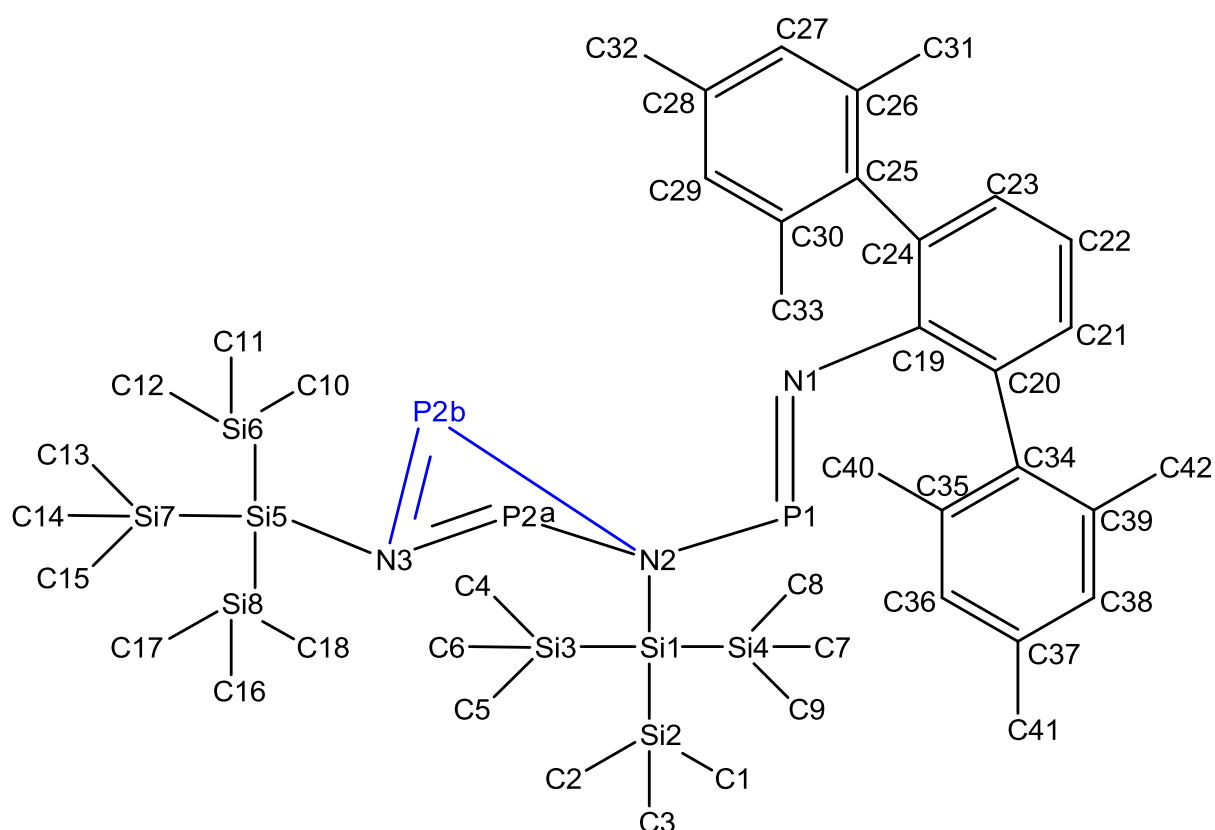
<b>P1A—N2</b>	1.7198(15)	<b>P2A—N2—Si8</b>	133.49(9)
<b>P1A—N1</b>	1.7229(16)	<b>P1A—N2—Si8</b>	133.83(9)
<b>P1A—C19A</b>	1.901(2)	<b>C2—Si1—C1</b>	107.96(12)
<b>P1A—P2A</b>	2.4572(7)	<b>N1—Si7—Si2</b>	102.80(6)
<b>P2A—N1</b>	1.7105(15)	<b>N2—Si8—Si6</b>	102.86(6)
<b>P2A—N2</b>	1.7115(15)	<b>Si6—Si8—Si5</b>	112.30(3)
<b>P2A—S1A</b>	2.2763(9)	<b>P2A—S1A—C19A—S2A</b>	178.8(2)
<b>S1A—C19A</b>	1.736(2)	<b>P2A—S1A—C19A—P1A</b>	−0.42(15)
<b>S2A—C19A</b>	1.620(2)	<b>N2—P2A—N1—P1A</b>	22.46(8)
<b>N1—Si7</b>	1.7833(15)	<b>S1A—P2A—N1—P1A</b>	−70.70(6)
<b>N2—Si8</b>	1.7822(14)	<b>N2—P2A—N1—Si7</b>	−169.55(14)
<b>Si1—C2</b>	1.874(2)	<b>S1A—P2A—N1—Si7</b>	97.30(12)
<b>N2—P1A—N1</b>	83.76(7)	<b>P1A—P2A—N1—Si7</b>	168.00(17)
<b>N2—P1A—C19A</b>	94.21(11)	<b>N2—P1A—N1—P2A</b>	−22.37(8)
<b>N1—P1A—C19A</b>	94.20(10)	<b>C19A—P1A—N1—P2A</b>	71.42(11)
<b>N2—P1A—P2A</b>	44.13(5)	<b>N2—P1A—N1—Si7</b>	169.99(14)
<b>N1—P1A—P2A</b>	44.10(5)	<b>C19A—P1A—N1—Si7</b>	−96.23(16)
<b>C19A—P1A—P2A</b>	80.30(7)	<b>P2A—P1A—N1—Si7</b>	−167.65(18)
<b>N1—P2A—N2</b>	84.39(7)	<b>N1—P2A—N2—P1A</b>	−22.50(8)
<b>N1—P2A—S1A</b>	93.10(6)	<b>S1A—P2A—N2—P1A</b>	70.28(6)
<b>N2—P2A—S1A</b>	93.44(6)	<b>N1—P2A—N2—Si8</b>	169.24(14)
<b>N1—P2A—P1A</b>	44.50(5)	<b>S1A—P2A—N2—Si8</b>	−97.98(13)

<b>N2—P2A—P1A</b>	44.40(5)	<b>P1A—P2A—N2—Si8</b>	−168.26(18)
<b>S1A—P2A—P1A</b>	78.88(3)	<b>N1—P1A—N2—P2A</b>	22.36(8)
<b>C19A—S1A—P2A</b>	89.17(8)	<b>C19A—P1A—N2—P2A</b>	−71.42(11)
<b>S2A—C19A—S1A</b>	127.62(14)	<b>N1—P1A—N2—Si8</b>	−169.45(14)
<b>S2A—C19A—P1A</b>	120.73(14)	<b>C19A—P1A—N2—Si8</b>	96.77(15)
<b>S1A—C19A—P1A</b>	111.65(12)	<b>P2A—P1A—N2—Si8</b>	168.20(18)
<b>P2A—N1—P1A</b>	91.40(7)	<b>P2A—N1—Si7—Si3</b>	−3.29(14)
<b>P2A—N1—Si7</b>	132.80(9)	<b>P1A—N1—Si7—Si3</b>	159.76(11)
<b>P1A—N1—Si7</b>	134.50(9)	<b>P2A—N2—Si8—Si4</b>	174.95(11)
<b>P2A—N2—P1A</b>	91.47(7)	<b>P1A—N2—Si8—Si4</b>	11.32(14)

**Schema 7.** Nummerierungsschema von **12**.



**Schema 8.** Nummerierungsschema von **14**.



**Tabelle 21.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **14** für die Hauptlage.

<b>P1—N1</b>	1.5527(17)	<b>N3—Si5—Si7</b>	109.51(6)
<b>P1—N2</b>	1.6760(16)	<b>C20—C19—C24</b>	120.79(19)
<b>P2A—N3</b>	1.5498(19)	<b>C20—C19—N1</b>	118.57(19)
<b>P2A—N2</b>	1.7172(17)	<b>C24—C19—N1</b>	120.55(19)
<b>N1—C19</b>	1.411(3)	<b>C21—C20—C19</b>	119.0(2)
<b>N2—Si1</b>	1.8296(17)	<b>C21—C20—C34</b>	122.4(2)
<b>N3—Si5</b>	1.7777(17)	<b>C19—C20—C34</b>	118.56(18)
<b>Si1—Si3</b>	2.3537(8)	<b>C20—C21—C22</b>	120.7(2)
<b>Si5—Si7</b>	2.3598(9)	<b>N2—P1—N1—C19</b>	−169.90(16)
<b>C19—C20</b>	1.403(3)	<b>N1—P1—N2—P2A</b>	22.01(15)
<b>C19—C24</b>	1.411(3)	<b>N1—P1—N2—Si1</b>	−161.84(10)
<b>C24—C25</b>	1.498(3)	<b>N3—P2A—N2—P1</b>	−165.84(12)
<b>C25—C30</b>	1.409(3)	<b>N3—P2A—N2—Si1</b>	18.4(2)
<b>C20—C34</b>	1.502(3)	<b>N2—P2A—N3—Si5</b>	176.47(11)
<b>C30—C33</b>	1.510(3)	<b>P1—N2—Si1—Si3</b>	106.80(9)

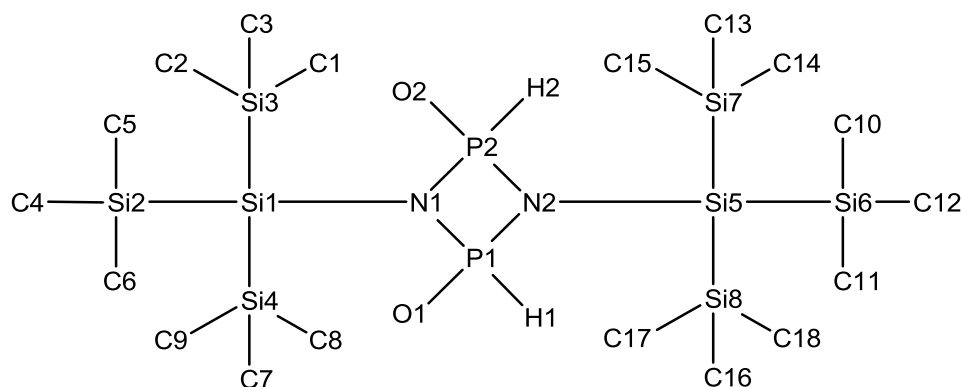


<b>C34—C35</b>	1.394(3)	<b>P2A—N2—Si1—Si3</b>	−77.49(15)
<b>C35—C40</b>	1.514(3)	<b>P2A—N3—Si5—Si7</b>	67.03(15)
<b>N1—P1—N2</b>	105.02(9)	<b>P1—N1—C1—C20</b>	−114.1(2)
<b>N3—P2A—N2</b>	107.40(10)	<b>P1—N—C19—C24</b>	69.2(2)
<b>C19—N1—P1</b>	122.91(14)	<b>C24—C19—C20—C21</b>	−1.1(3)
<b>P1—N2—P2A</b>	116.06(10)	<b>N1—C19—C20—C21</b>	−177.8(2)
<b>P2A—N2—Si1</b>	126.23(9)	<b>C24—C19—C20—C34</b>	−179.78(19)
<b>P2B—N2—Si1</b>	122.7(2)	<b>N1—C19—C20—C34</b>	3.5(3)
<b>P2B—N3—Si5</b>	122.0(2)	<b>C19—C20—C21—C22</b>	0.5(4)
<b>P2A—N3—Si5</b>	120.86(11)	<b>C34—C20—C21—C22</b>	179.2(2)
<b>N2—Si1—Si3</b>	105.53(6)	<b>N1—C19—C24—C23</b>	177.4(2)

**Tabelle 22.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **15**.

159

**Schema 10.** Nummerierungsschema von  $[P(\mu\text{-NHyp})]O_2H_2$ .

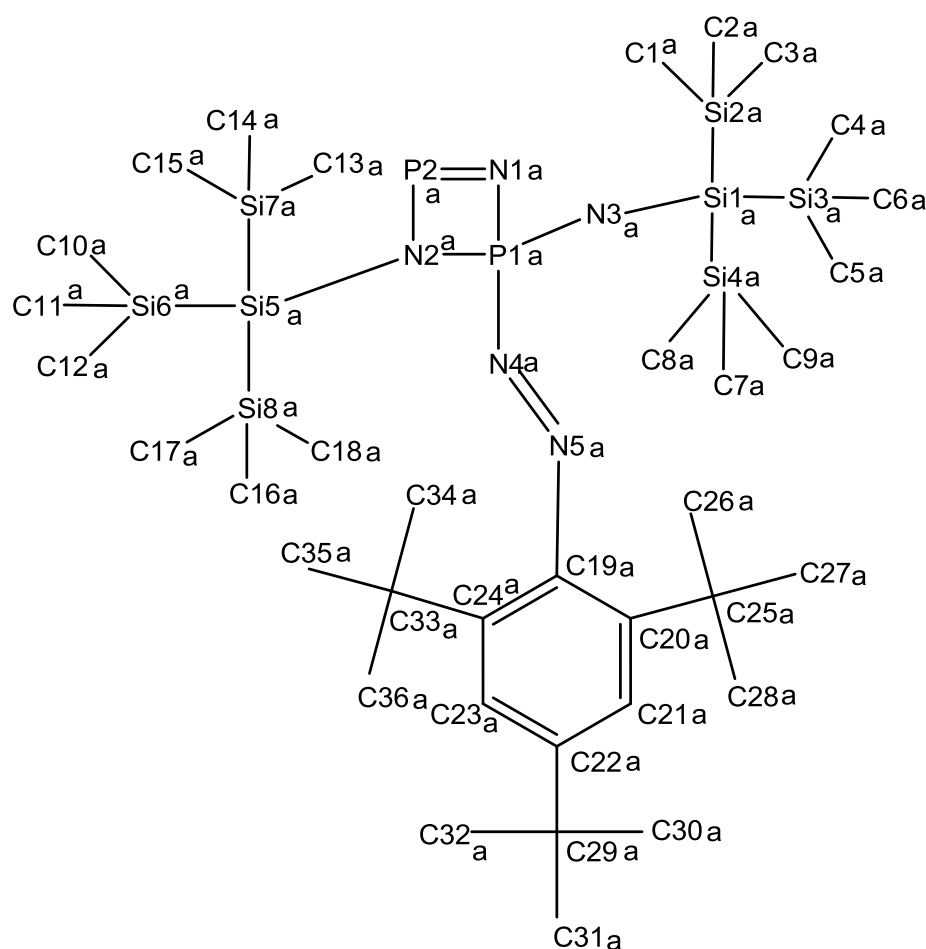


**Tabelle 23.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $[P(\mu\text{-NHyp})]O_2H_2$ .

<b>P1—N2</b>	1.665(3)	<b>N2—Si5—Si6</b>	109.13(12)
<b>P1—N1</b>	1.674(4)	<b>Si6—Si5—Si8</b>	113.34(7)
<b>P2—H2</b>	1.36(6)	<b>N1—P1—H1</b>	108(2)
<b>P2—O2</b>	1.457(3)	<b>H2—P2—O2</b>	113(2)
<b>Si5—Si6</b>	2.3499(16)	<b>H2—P2—N2</b>	106(2)
<b>Si6—C12</b>	1.863(5)	<b>O2—P2—P1</b>	133.24(18)
<b>P1—P2</b>	2.4206(18)	<b>H1—P1—N1—P2</b>	108(2)
<b>P2—N1</b>	1.675(3)	<b>O1—P1—N1—P2</b>	−122.4(2)
<b>P2—N2</b>	1.674(4)	<b>H1—P1—N1—Si1</b>	−84(2)
<b>N1—Si1</b>	1.800(3)	<b>O1—P1—N1—Si1</b>	45.0(4)
<b>N2—Si5</b>	1.805(3)	<b>H2—P2—N1—P1</b>	−107(2)
<b>Si1—Si3</b>	2.3534(19)	<b>O2—P2—N1—P1</b>	122.9(2)
<b>Si2—C5</b>	1.869(5)	<b>H2—P2—N1—Si1</b>	86(2)
<b>P1—H1</b>	1.43(5)	<b>O2—P2—N1—Si1</b>	−43.9(4)
<b>P1—O1</b>	1.461(4)	<b>O1—P1—N2—P2</b>	121.7(2)
<b>H1—P1—O1</b>	112(2)	<b>N2—P2—N1—P1</b>	−1.32(19)
<b>H1—P1—N2</b>	106.9(19)	<b>N2—P2—N1—Si1</b>	−168.1(3)
<b>O1—P1—N2</b>	120.3(2)	<b>P1—P2—N1—Si1</b>	−166.8(4)
<b>H1—P1—N1</b>	108(2)	<b>H1—P1—N2—P2</b>	−109(2)
<b>O1—P1—N1</b>	119.5(2)	<b>N2—P1—N1—Si1</b>	168.7(3)
<b>H1—P1—P2</b>	132.70(17)	<b>P2—P1—N1—Si1</b>	167.3(4)
<b>O1—P1—P2</b>	132.70(17)	<b>O2—P2—N1—Si1</b>	−43.9(4)
<b>H1—P1—H2</b>	0(5)	<b>N1—P2—N2—Si5</b>	172.2(3)

<b>O1—P1—H1</b>	112(2)	<b>P1—P2—N2—Si5</b>	170.8(4)
<b>N2—P1—N1</b>	87.39(17)	<b>N1—P1—N2—P2</b>	−1.33(19)
<b>N2—P1—P2</b>	43.68(12)	<b>N1—P1—N2—Si5</b>	−172.8(3)
<b>N1—P1—P2</b>	43.73(12)	<b>P2—P1—N2—Si5</b>	−171.4(4)
<b>N1—P2—N2</b>	87.05(17)	<b>P2—N1—Si1—Si3</b>	−143.4(3)
<b>N1—P2—P1</b>	43.69(12)	<b>P2—N1—Si1—Si2</b>	−23.5(3)
<b>N2—P2—P1</b>	43.37(11)	<b>P1—N1—Si1—Si3</b>	−54.3(3)
<b>P2—N1—P1</b>	92.58(17)	<b>P1—N1—Si1—Si2</b>	174.3(2)
<b>P2—N1—Si1</b>	130.32(18)	<b>P2—N1—Si1—Si4</b>	96.6(3)
<b>P1—N1—Si1</b>	131.8(2)	<b>P1—N1—Si1—Si4</b>	−65.6(3)
<b>P2—N2—P1</b>	96.05(14)	<b>P2—N2—Si5—Si6</b>	136.6(3)
<b>P2—N2—Si5</b>	130.28(17)	<b>P1—N2—Si5—Si6</b>	−55.6(3)
<b>P1—N2—Si5</b>	133.54(17)	<b>P2—N2—Si5—Si8</b>	13.7(3)
<b>N1—Si1—Si3</b>	106.99(11)	<b>P1—N2—Si5—Si8</b>	−178.5(2)
<b>Si3—Si1—Si2</b>	110.94(6)	<b>P2—N2—Si5—Si7</b>	−103.4(3)

**Schema 11.** Nummerierungsschema von **17**.

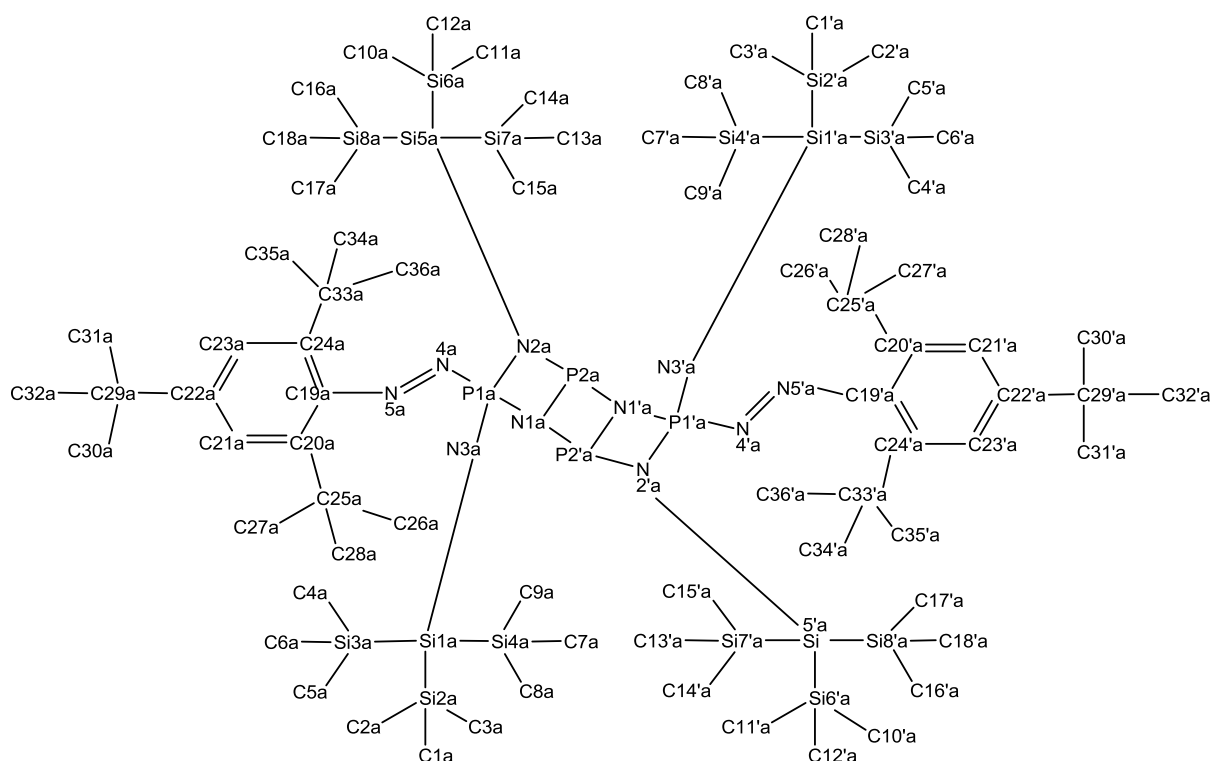


**Tabelle 24.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **17** für die Hauptlage.

<b>P1A—N3A</b>	1.5097(13)	<b>C24A—C19A—N5A</b>	121.76(14)
<b>P1A—N1A</b>	1.6878(14)	<b>N2A—P2A—N1A—P1A</b>	3.25(7)
<b>P1A—N2A</b>	1.7370(12)	<b>N3A—P1A—N1A—P2A</b>	−130.42(8)
<b>P1A—N4A</b>	1.7631(13)	<b>N2A—P1A—N1A—P2A</b>	−3.13(7)
<b>P1A—P2A</b>	2.3535(6)	<b>N4A—P1A—N1A—P2A</b>	95.50(8)
<b>P2A—N1A</b>	1.6063(15)	<b>N1A—P2A—N2A—P1A</b>	−3.16(7)
<b>P2A—N2A</b>	1.6731(13)	<b>N1A—P2A—N2A—Si5A</b>	−172.17(10)
<b>N2A—Si5A</b>	1.8045(13)	<b>P1A—P2A—N2A—Si5A</b>	−169.01(12)
<b>N3A—Si1A</b>	1.7357(13)	<b>N3A—P1A—N2A—P2A</b>	133.22(7)
<b>Si1A—Si3A</b>	2.3523(7)	<b>N1A—P1A—N2A—P2A</b>	3.01(6)
<b>Si5A—Si6A</b>	2.3444(7)	<b>N4A—P1A—N2A—P2A</b>	−98.61(7)
<b>N4A—N5A</b>	1.2094(19)	<b>N3A—P1A—N2A—Si5A</b>	−61.11(15)
<b>N5A—C19A</b>	1.4502(18)	<b>N1A—P1A—N2A—Si5A</b>	168.68(13)

<b>C19A—C20A</b>	1.408(2)	<b>N4A—P1A—N2A—Si5A</b>	67.07(14)
<b>C19A—C24A</b>	1.413(2)	<b>P2A—P1A—N2A—Si5A</b>	165.67(16)
<b>C20A—C25A</b>	1.541(2)	<b>N1A—P1A—N3A—Si1A</b>	4.2(2)
<b>C24A—C33A</b>	1.546(2)	<b>N2A—P1A—N3A—Si1A</b>	−107.60(15)
<b>C22A—C29A</b>	1.535(2)	<b>N4A—P1A—N3A—Si1A</b>	132.52(14)
<b>N3A—P1A—N1A</b>	124.69(7)	<b>P2A—P1A—N3A—Si1A</b>	−51.9(2)
<b>N3A—P1A—N2A</b>	121.06(7)	<b>N3A—P1A—N4A—N5A</b>	−40.14(18)
<b>N1A—P1A—N2A</b>	88.19(7)	<b>N1A—P1A—N4A—N5A</b>	98.62(15)
<b>N3A—P1A—N4A</b>	116.37(8)	<b>N2A—P1A—N4A—N5A</b>	−171.41(14)
<b>N1A—P1A—N4A</b>	101.75(8)	<b>P2A—P1A—N4A—N5A</b>	142.66(14)
<b>N2A—P1A—N4A</b>	98.81(7)	<b>P1A—N4A—N5A—C19A</b>	180.00(12)
<b>N3A—P1A—P2A</b>	141.24(6)	<b>N4A—N5A—C19A—C20A</b>	−110.7(2)
<b>N1A—P1A—P2A</b>	43.03(5)	<b>N4A—N5A—C19A—C24A</b>	70.3(2)
<b>N2A—P1A—P2A</b>	45.24(4)	<b>C24A—C19A—C20A—C21A</b>	−9.4(4)
<b>N4A—P1A—P2A</b>	102.29(6)	<b>N5A—C19A—C20A—C21A</b>	171.6(3)
<b>N1A—P2A—N2A</b>	93.21(7)	<b>C24A—C19A—C20A—C25A</b>	168.3(2)
<b>N1A—P2—P1A</b>	45.81(5)	<b>N5A—C19A—C20A—C25A</b>	−10.7(3)
<b>N2A—P2A—P1A</b>	47.49(4)	<b>C19A—C20A—C21A—C22A</b>	2.8(5)
<b>P2A—N1A—P1A</b>	91.17(7)	<b>C25A—C20A—C21A—C22A</b>	−175.0(3)
<b>P2A—N2A—P1A</b>	87.27(6)	<b>C29A—C22A—C23A—C24A</b>	176.8(2)
<b>P2A—N2A—Si5A</b>	128.45(7)	<b>N5A—C19A—C24A—C23A</b>	−172.14(17)
<b>P1A—N2A—Si5A</b>	142.90(8)	<b>N5A—C19A—C24A—C33A</b>	12.0(3)
<b>P1A—N3A—Si1A</b>	142.44(9)	<b>C23A—C24A—C33A—C34A</b>	96.8(2)
<b>N3A—Si1A—Si3A</b>	109.57(6)	<b>C19A—C24A—C33A—C34A</b>	−87.4(2)
<b>N2A—Si5A—Si6A</b>	110.28(4)	<b>C23A—C24A—C33A—C36A</b>	−22.5(2)
<b>N5A—N4A—P1A</b>	114.33(12)	<b>C19A—C24A—C33A—C36A</b>	153.33(19)
<b>N4A—N5A—C19A</b>	114.38(14)	<b>C23A—C24A—C33A—C35A</b>	−140.63(19)
<b>C20A—C19A—C24A</b>	122.18(13)	<b>C19A—C24A—C33A—C35A</b>	35.2(2)
<b>C20A—C19A—N5A</b>	116.06(14)	<b>C23A—C22A—C29A—C32A</b>	−59.8(3)

**Schema 12.** Nummerierungsschema von **17Dimer**.



Symmetriecode: (')  $-x+1, -y+1, -z+1.5$ .

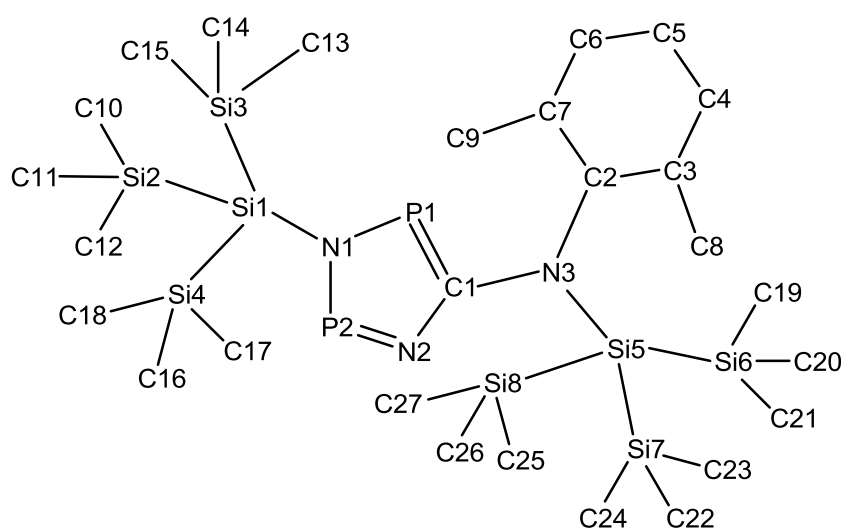
**Tabelle 25.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **17Dimer** für die Hauptlage.

<b>P1A—N3A</b>	1.5094(18)	<b>C24A—C19A—N5A</b>	113.48(18)
<b>P1A—N1A</b>	1.7216(17)	<b>N2A—P2A—N1A—P1A</b>	−7.01(7)
<b>P1A—N2A</b>	1.6076(18)	<b>N3A—P1A—N1A—P2A</b>	135.65(10)
<b>P1A—N4A</b>	1.7554(17)	<b>N2A—P1A—N1A—P2A</b>	7.16(8)
<b>P1A—P2A</b>	2.5479(8)	<b>N4A—P1A—N1A—P2A</b>	−91.13(8)
<b>P2A—N1A</b>	1.7685(16)	<b>N1A—P2A—N2A—P1A</b>	7.14(8)
<b>P2A—N2A</b>	1.7421(19)	<b>N1A—P2A—N2A—Si5A</b>	162.86(12)
<b>P2A—P1A</b>	2.6124(10)	<b>C23A—C24A—C33A—C35A</b>	2.6(4)
<b>N2A—Si5A</b>	1.8186(19)	<b>P1A—P2A—N2A—Si5A</b>	155.72(16)
<b>N3A—Si1A</b>	1.7351(18)	<b>N3A—P1A—N2A—P2A</b>	−137.15(9)
<b>Si1A—Si4A</b>	2.3668(9)	<b>N1A—P1A—N2A—P2A</b>	−7.36(8)
<b>Si5A—Si6A</b>	2.3687(8)	<b>N4A—P1A—N2A—P2A</b>	100.24(9)
<b>N4A—N5A</b>	1.254(2)	<b>N3A—P1A—N2A—Si5A</b>	70.20(16)
<b>N5A—C19A</b>	1.459(3)	<b>N1A—P1A—N2A—Si5A</b>	−160.01(14)
<b>C19A—C20A</b>	1.392(3)	<b>N4A—P1A—N2A—Si5A</b>	−52.42(14)

<b>C19A—C24A</b>	1.425(3)	<b>P2A—P1A—N2A—Si5A</b>	−152.65(18)
<b>C20A—C25A</b>	1.549(3)	<b>N1A—P1A—N3A—Si1A</b>	62.0(5)
<b>C24A—C33A</b>	1.535(3)	<b>N2A—P1A—N3A—Si1A</b>	173.4(4)
<b>C22A—C29A</b>	1.531(3)	<b>N4A—P1A—N3A—Si1A</b>	−69.9(5)
<b>N3A—P1A—N1A</b>	124.54(9)	<b>P2A—P1A—N3A—Si1A</b>	120.0(4)
<b>N3A—P1A—N2A</b>	122.95(10)	<b>N3A—P1A—N4A—N5A</b>	100.45(17)
<b>N1A—P1A—N2A</b>	86.75(8)	<b>N1A—P1A—N4A—N5A</b>	−39.44(17)
<b>N3A—P1A—N4A</b>	111.27(9)	<b>N2A—P1A—N4A—N5A</b>	−128.88(16)
<b>N1A—P1A—N4A</b>	107.88(8)	<b>P2A—P1A—N4A—N5A</b>	−85.37(15)
<b>N2A—P1A—N4A</b>	98.88(8)	<b>P1A—N4A—N5A—C19A</b>	175.60(13)
<b>N3A—P1A—P2A</b>	144.81(7)	<b>N4A—N5A—C19A—C20A</b>	52.3(3)
<b>N1A—P1A—P2A</b>	44.33(6)	<b>N4A—N5A—C19A—C24A</b>	−125.5(2)
<b>N2A—P1A—P2A</b>	42.88(6)	<b>C24A—C19A—C20A—C21A</b>	15.6(3)
<b>N4A—P1A—P2A</b>	103.45(6)	<b>N5A—C19A—C20A—C21A</b>	−162.1(2)
<b>N1A—P2A—N2A</b>	111.98(8)	<b>C24A—C19A—C20A—C25A</b>	−153.3(2)
<b>N1A—P2—P1A</b>	85.30(8)	<b>N5A—C19A—C20A—C25A</b>	29.0(3)
<b>N2A—P2A—P1A</b>	83.52(8)	<b>C19A—C20A—C21A—C22A</b>	−4.8(4)
<b>P2A—N1A—P1A</b>	93.24(8)	<b>C25A—C20A—C21A—C22A</b>	165.2(3)
<b>P2A—N2A—P1A</b>	95.58(9)	<b>C29A—C22A—C23A—C24A</b>	−174.4(3)
<b>P2A—N2A—Si5A</b>	125.37(10)	<b>N5A—C19A—C24A—C23A</b>	162.5(3)
<b>P1A—N2A—Si5A</b>	133.12(11)	<b>N5A—C19A—C24A—C33A</b>	−22.6(3)
<b>P1A—N3A—Si1A</b>	165.35(13)	<b>C23A—C24A—C33A—C34A</b>	120.6(3)
<b>N3A—Si1A—Si3A</b>	121.60(7)	<b>C19A—C24A—C33A—C34A</b>	−54.0(3)
<b>C19—C20—C21</b>	116.8(2)	<b>C23A—C24A—C33A—C36A</b>	−117.7(3)
<b>N5A—N4A—P1A</b>	117.15(14)	<b>C19A—C24A—C33A—C36A</b>	67.6(3)
<b>N4A—N5A—C19A</b>	112.02(17)	<b>C23A—C24A—C33A—C35A</b>	2.6(4)
<b>C20A—C19A—C24A</b>	120.88(18)	<b>C19A—C24A—C33A—C35A</b>	−172.0(3)
<b>C20A—C19A—N5A</b>	125.61(18)	<b>C23A—C22A—C29A—C32A</b>	110.0(4)



**Schema 13.** Nummerierungsschema der Verbindung **19**.

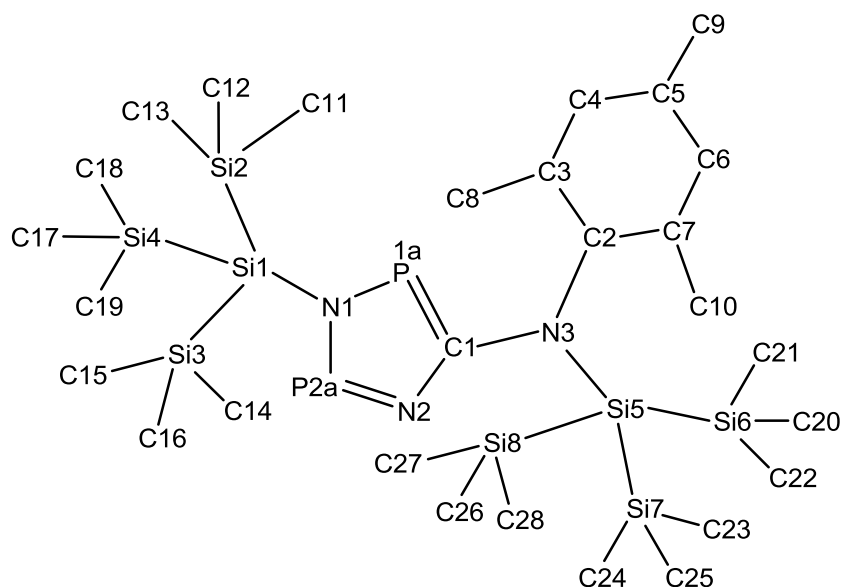


**Tabelle 26.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **19**.

<b>P1—C1</b>	1.7725(19)	<b>C3—C2—N3</b>	119.68(18)
<b>P1—N1</b>	1.7277(15)	<b>C7—C2—N3</b>	118.24(19)
<b>P1—P2</b>	2.8622(9)	<b>N1—Si1—Si3</b>	104.95(5)
<b>P2—N1</b>	1.6630(16)	<b>Si3—Si1—Si2</b>	111.02(3)
<b>P2—N2</b>	1.6170(15)	<b>C19—Si6—C21</b>	106.83(10)
<b>N2—C1</b>	1.344(2)	<b>N2—C1—N3</b>	117.94(16)
<b>N3—C1</b>	1.376(2)	<b>N3—Si5—Si6</b>	108.19(5)
<b>N3—C2</b>	1.422(3)	<b>C2—C7—C9</b>	120.9(2)
<b>N1—Si1</b>	1.8208(14)	<b>N2—P2—N1—P1</b>	0.22(10)
<b>N3—Si5</b>	1.7939(16)	<b>N2—P2—N1—Si1</b>	169.81(9)
<b>Si1—Si3</b>	2.3524(7)	<b>C1—P1—N1—P2</b>	−0.60(10)
<b>Si2—C10</b>	1.868(2)	<b>C1—P1—N1—Si1</b>	−170.24(9)
<b>Si5—Si6</b>	2.3705(7)	<b>N1—P2—N2—C1</b>	0.44(14)
<b>Si6—C20</b>	1.877(2)	<b>P2—N1—Si1—Si3</b>	−90.34(9)
<b>N1—P1—C1</b>	91.80(8)	<b>C1—N3—Si5—Si6</b>	172.94(11)
<b>C1—N2—P2</b>	115.20(13)	<b>P2—N2—C1—N3</b>	178.94(12)
<b>C1—N3—C2</b>	114.73(15)	<b>P2—N2—C1—P1</b>	−0.96(18)
<b>C1—N3—Si5</b>	121.18(13)	<b>C2—N3—C1—N2</b>	−176.33(16)
<b>C2—N3—Si5</b>	124.08(11)	<b>Si5—N3—C1—N2</b>	2.6(2)
<b>N1—Si1—Si2</b>	112.45(5)	<b>C2—N3—C1—P1</b>	3.6(2)
<b>N1—P2—N2</b>	100.00(8)	<b>P1—N1—Si1—Si3</b>	78.57(9)

<b>N1—Si1—Si4</b>	107.67(5)	<b>P2—N1—Si1—Si2</b>	148.86(7)
<b>N2—C1—P1</b>	117.84(12)	<b>N1—P1—C1—N2</b>	0.93(14)
<b>P2—N1—P1</b>	115.15(8)	<b>P1—N1—Si1—Si2</b>	−42.23(10)
<b>P2—N1—Si1</b>	122.25(9)	<b>N1—P1—C1—N3</b>	−178.96(14)
<b>P1—N1—Si1</b>	121.75(9)	<b>N3—C2—C3—C4</b>	179.75(17)
<b>N3—C1—P1</b>	124.22(14)	<b>N3—C2—C7—C6</b>	−177.87(17)
<b>Si3—Si1—Si4</b>	111.22(3)	<b>C2—N3—Si5—Si6</b>	−8.23(15)
<b>C10—Si2—C11</b>	109.26(10)	<b>C2—N3—Si5—Si7</b>	110.89(14)
<b>C12—Si2—Si1</b>	106.19(8)	<b>C1—N3—Si5—Si8</b>	51.54(13)
<b>C18—Si4—Si1</b>	107.70(8)	<b>P2—N1—Si1—Si4</b>	28.24(10)
<b>N3—Si5—Si7</b>	115.22(5)	<b>P1—N1—Si1—Si4</b>	−162.85(7)
<b>C3—C2—C7</b>	122.0(2)	<b>C2—N3—Si5—Si8</b>	−129.62(13)

**Schema 14.** Nummerierungsschema der Verbindung **20**.

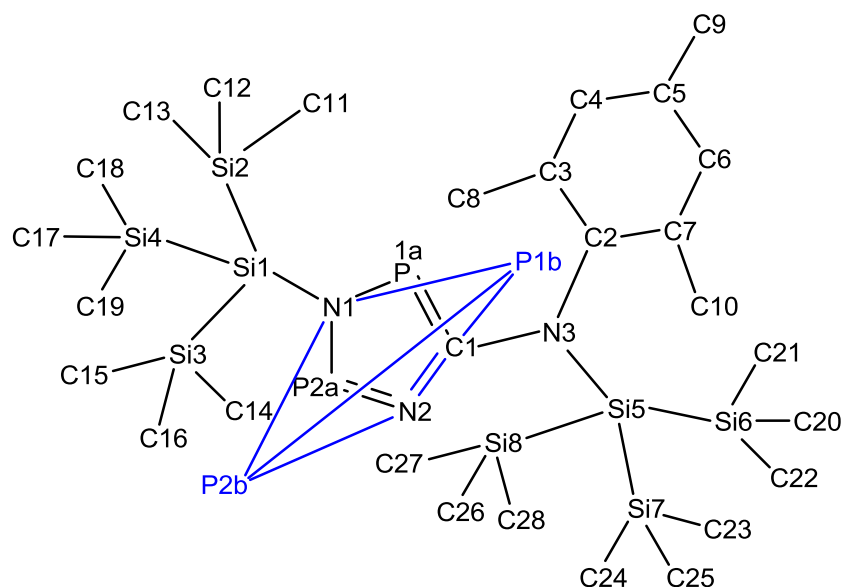


**Tabelle 27.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **20** für die Hauptlage.

<b>P1A—C1</b>	1.7774(16)	<b>Si3—Si1—Si2</b>	111.02(3)
<b>P1A—N1</b>	1.7259(13)	<b>C19—Si4—C18</b>	110.01(9)
<b>P1A—P2A</b>	2.8677(9)	<b>N2—C1—N3</b>	118.25(14)
<b>P2A—N1</b>	1.6707(14)	<b>N3—Si5—Si6</b>	107.96(5)
<b>P2A—N2</b>	1.6195(13)	<b>C2—C7—C9</b>	120.9(2)
<b>N2—C1</b>	1.345(2)	<b>N3—Si5—Si8</b>	108.15(5)
<b>N3—C1</b>	1.3774(19)	<b>C7—C2—C3</b>	121.25(15)
<b>N3—C2</b>	1.450(2)	<b>C4—C3—C2</b>	117.92(15)
<b>C2—C7</b>	1.396(2)	<b>C4—C3—C8</b>	120.53(16)
<b>C2—C3</b>	1.401(2)	<b>N2—P2A—N1—P1A</b>	0.35(10)
<b>C3—C4</b>	1.397(2)	<b>N2—P2A—N1—Si1</b>	171.39(9)
<b>C3—C8</b>	1.505(2)	<b>C1—P1A—N1—P2A</b>	−0.86(10)
<b>N1—Si1</b>	1.8206(13)	<b>C1—P1A—N1—Si1</b>	−171.81(10)
<b>N3—Si5</b>	1.7935(13)	<b>N1—P2A—N2—C1</b>	0.58(14)
<b>Si1—Si4</b>	2.3562(7)	<b>P2A—N1—Si1—Si3</b>	24.83(10)
<b>Si2—C12</b>	1.8706(19)	<b>Si4—Si1—N1—P2A</b>	−93.19(9)
<b>Si5—Si6</b>	2.3758(6)	<b>Si2—Si1—N1—P2A</b>	146.16(7)
<b>Si6—C20</b>	1.8747(19)	<b>Si4—Si1—N1—P1A</b>	77.19(9)
<b>N1—P1A—C1</b>	91.98(7)	<b>Si2—Si1—N1—P1A</b>	−43.46(10)

<b>C1—N2—P2A</b>	115.58(11)	<b>Si3—Si1—N1—P1A</b>	−164.79(7)
<b>C1—N3—C2</b>	114.99(12)	<b>Si6—Si5—N3—C1</b>	173.48(11)
<b>C1—N3—Si5</b>	120.75(11)	<b>Si8—Si5—N3—C1</b>	52.49(13)
<b>C2—N3—Si5</b>	124.21(10)	<b>Si7—Si5—N3—C1</b>	−66.95(13)
<b>N1—Si1—Si2</b>	112.45(5)	<b>P2A—N2—C1—N3</b>	178.07(12)
<b>N1—P2A—N2</b>	99.72(7)	<b>P2A—N2—C1—P1A</b>	−1.32(18)
<b>N1—Si1—Si4</b>	104.99(5)	<b>C3—N3—C1—C2</b>	−172.81(14)
<b>N2—C1—P1A</b>	117.52(11)	<b>Si5—N3—C1—N2</b>	4.9(2)
<b>P2A—N1—P1A</b>	115.18(7)	<b>C2—N3—C1—P1A</b>	6.5(2)
<b>P2A—N1—Si1</b>	121.62(7)	<b>Si5—N3—C1—P1A</b>	−175.80(9)
<b>P1A—N1—Si1</b>	122.56(8)	<b>N1—P1A—C1—N2</b>	1.30(14)
<b>N3—C1—P1A</b>	124.22(12)	<b>N1—P1A—C1—N3</b>	−178.05(14)
<b>Si3—Si1—Si4</b>	110.39(2)	<b>C1—N3—C2—C7</b>	88.21(17)
<b>C12—Si2—C11</b>	109.34(9)	<b>Si5—N3—C2—C7</b>	−89.36(16)
<b>C12—Si2—Si1</b>	106.19(8)	<b>C1—N3—C2—C3</b>	−89.11(18)
<b>C18—Si4—Si1</b>	107.70(8)	<b>Si5—N3—C2—C3</b>	93.31(16)
<b>N3—Si5—Si7</b>	116.09(5)	<b>C7—C2—C3—C4</b>	1.3(2)
<b>C3—C2—C7</b>	122.0(2)	<b>N3—C2—C3—C4</b>	178.60(13)
<b>C3—C2—N3</b>	119.83(14)	<b>N3—C2—C3—C8</b>	−0.8(2)
<b>C7—C2—N3</b>	118.86(15)	<b>N3—C2—C7—C6</b>	−176.47(13)
<b>N1—Si1—Si3</b>	109.55(2)	<b>N3—C2—C7—C10</b>	5.9(2)

**Schema 15.** Nummerierungsschema der Verbindung **21**.



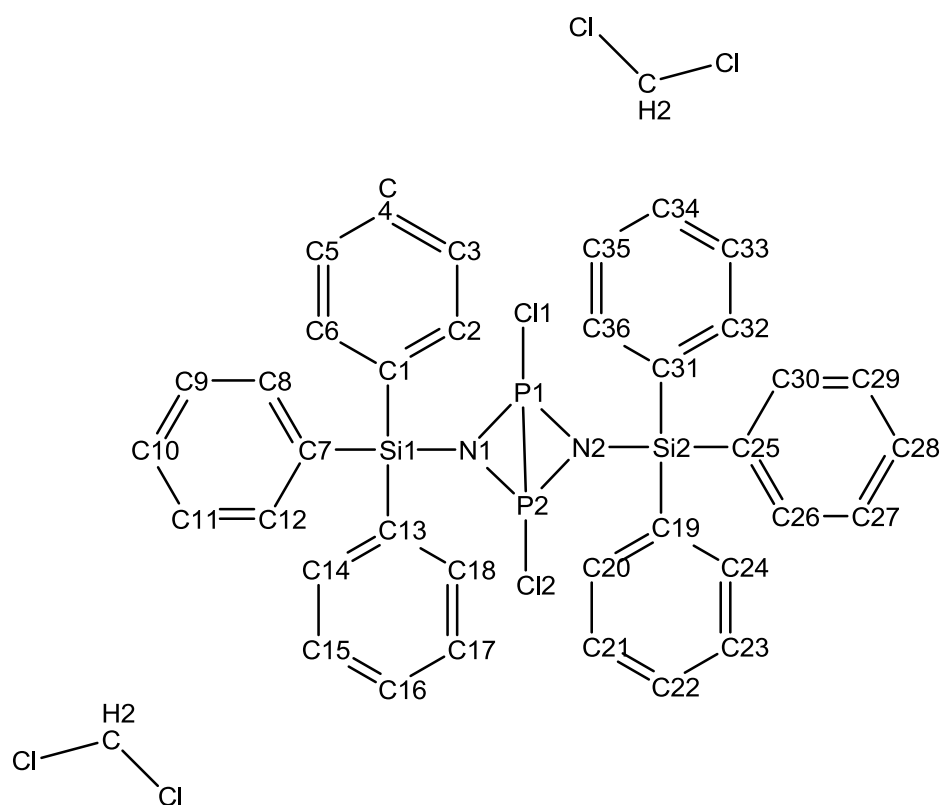
**Tabelle 28.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **21** für beide Lagen.

<b>P1A—C1</b>	1.7774(16)	<b>C19—Si4—C18</b>	110.01(9)
<b>P1A—N1</b>	1.7259(13)	<b>N2—C1—N3</b>	118.25(14)
<b>P1A—P2A</b>	2.8677(9)	<b>N3—Si5—Si6</b>	107.96(5)
<b>P2A—N1</b>	1.6707(14)	<b>C2—C7—C9</b>	120.9(2)
<b>P2A—N2</b>	1.6195(13)	<b>N3—Si5—Si8</b>	108.15(5)
<b>P1B—C1</b>	1.86(2)	<b>C7—C2—C3</b>	121.25(15)
<b>P1B—N1</b>	1.71(2)	<b>C4—C3—C2</b>	117.92(15)
<b>P1B—P2B</b>	2.20(3)	<b>C4—C3—C8</b>	120.53(16)
<b>P2B—N1</b>	1.71(2)	<b>N2—P2A—N1—P1A</b>	0.35(10)
<b>P2B—N2</b>	1.84(2)	<b>N2—P2B—N1—P1B</b>	76.4(10)
<b>N2—C1</b>	1.345(2)	<b>N2—P2A—N1—Si1</b>	171.39(9)
<b>N3—C1</b>	1.3774(19)	<b>N2—P2B—N1—Si1</b>	−166.7(3)
<b>N3—C2</b>	1.450(2)	<b>C1—P1A—N1—P2A</b>	−0.86(10)
<b>C2—C7</b>	1.396(2)	<b>C1—P1B—N1—P2B</b>	−68.5(11)
<b>C2—C3</b>	1.401(2)	<b>C1—P1A—N1—Si1</b>	−171.81(10)
<b>C3—C4</b>	1.397(2)	<b>C1—P1B—N1—Si1</b>	177.3(3)
<b>C3—C8</b>	1.505(2)	<b>N1—P2A—N2—C1</b>	0.58(14)
<b>N1—Si1</b>	1.8206(13)	<b>P2A—N1—Si1—Si3</b>	24.83(10)
<b>N3—Si5</b>	1.7935(13)	<b>Si4—Si1—N1—P2A</b>	−93.19(9)

Si1—Si4	2.3562(7)	Si2—Si1—N1—P2A	146.16(7)
Si2—C12	1.8706(19)	Si4—Si1—N1—P1A	77.19(9)
Si5—Si6	2.3758(6)	Si4—Si1—N1—P1B	44.7(10)
Si6—C20	1.8747(19)	Si2—Si1—N1—P1A	−43.46(10)
N1—P1A—C1	91.98(7)	Si2—Si1—N1—P1B	−76.0(10)
C1—N2—P2A	115.58(11)	Si3—Si1—N1—P1A	−164.79(7)
C1—N2—P2B	98.7(7)	Si3—Si1—N1—P1B	162.7(10)
N1—P1B—C1	89.8(10)	P2B—P1B—N1—Si1	−114.2(9)
N1—P1B—P2B	50.2(8)	P1B—P2B—N1—Si1	116.9(9)
C1—P1B—P2B	73.4(9)	P2B—P1B—C1—C3	143.4(7)
N1—P2B—N2	90.0(10)	Si6—Si5—N3—C1	173.48(11)
N1—P2B—P1B	50.1(8)	Si8—Si5—N3—C1	52.49(13)
N2—P2B—P1B	79.6(9)	Si7—Si5—N3—C1	−66.95(13)
P1B—N1—P2B	79.6(11)	P2A—N2—C1—N3	178.07(12)
C1—N3—C2	114.99(12)	P2B—N2—C1—N3	−145.5(7)
C1—N3—Si5	120.75(11)	P2A—N2—C1—P1A	−1.32(18)
C2—N3—Si5	124.21(10)	P2B—N2—C1—P1B	8.4(11)
N1—Si1—Si2	112.45(5)	C3—N3—C1—C2	−172.81(14)
N1—P2A—N2	99.72(7)	Si5—N3—C1—N2	4.9(2)
N1—Si1—Si4	104.99(5)	N1—P2B—N2—C1	−56.2(8)
N2—C1—P1A	117.52(11)	C2—N3—C1—P1A	6.5(2)
N2—C1—P1B	107.4(7)	C2—N3—C1—P1B	39.3(10)
P2A—N1—P1A	115.18(7)	Si5—N3—C1—P1A	−175.80(9)
P2A—N1—Si1	121.62(7)	Si5—N3—C1—P1B	−143.2(10)
P2B—N1—Si1	116.1(7)	P1B—P2B—N2—C1	−6.9(9)
P1A—N1—Si1	122.56(8)	N1—P1A—C1—N2	1.30(14)
P1B—N1—Si1	118.6(7)	N1—P1B—C1—N2	40.9(11)
N3—C1—P1A	124.22(12)	N1—P1A—C1—N3	−178.05(14)
N3—C1—P1B	127.8(6)	N1—P1B—C1—N3	−168.4(3)
Si3—Si1—Si4	110.39(2)	P2B—P1B—C1—N2	−7.3(9)
C12—Si2—C11	109.34(9)	C1—N3—C2—C7	88.21(17)
C12—Si2—Si1	106.19(8)	Si5—N3—C2—C7	−89.36(16)
C18—Si4—Si1	107.70(8)	C1—N3—C2—C3	−89.11(18)

<b>N3—Si5—Si7</b>	116.09(5)	<b>Si5—N3—C2—C3</b>	93.31(16)
<b>C3—C2—C7</b>	122.0(2)	<b>C7—C2—C3—C4</b>	1.3(2)
<b>C3—C2—N3</b>	119.83(14)	<b>N3—C2—C3—C4</b>	178.60(13)
<b>C7—C2—N3</b>	118.86(15)	<b>N3—C2—C3—C8</b>	−0.8(2)
<b>N1—Si1—Si3</b>	109.55(2)	<b>N3—C2—C7—C6</b>	−176.47(13)
<b>Si3—Si1—Si2</b>	111.02(3)	<b>N3—C2—C7—C10</b>	5.9(2)

**Schema 16.** Nummerierungsschema der Verbindung **28**.



**Tabelle 29.** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **28**.

<b>P1—N1</b>	1.708(2)	<b>C13—Si1—C1</b>	114.29(12)
<b>P1—N2</b>	1.713(2)	<b>N2—Si2—C25</b>	111.31(11)
<b>P1—Cl1</b>	2.1094(10)	<b>N2—Si2—C19</b>	108.51(11)
<b>P1—P2</b>	2.5230(10)	<b>C25—Si2—C19</b>	110.60(12)
<b>P2—N1</b>	1.704(2)	<b>N2—P2—N1—P1</b>	−6.72(11)
<b>P2—N2</b>	1.708(2)	<b>Cl2—P2—N1—P1</b>	−110.65(8)
<b>P2—Cl2</b>	2.1067(10)	<b>N2—P2—N1—Si1</b>	−176.96(17)
<b>N1—Si1</b>	1.752(2)	<b>Cl2—P2—N1—Si1</b>	79.10(16)
<b>N2—Si2</b>	1.756(2)	<b>P1—P2—N1—Si1</b>	−170.2(2)
<b>Si1—C13</b>	1.857(3)	<b>N2—P1—N1—P2</b>	6.70(11)
<b>Si1—C1</b>	1.861(3)	<b>Cl1—P1—N1—P2</b>	108.81(8)
<b>Si2—C25</b>	1.861(3)	<b>N2—P1—N1—Si1</b>	176.20(19)
<b>Si2—C19</b>	1.864(3)	<b>Cl1—P1—N1—Si1</b>	−81.70(18)
<b>C1—C6</b>	1.382(4)	<b>P2—P1—N1—Si1</b>	169.5(2)
<b>C19—C20</b>	1.397(4)	<b>N1—P2—N2—P1</b>	6.70(11)
<b>N1—P1—N2</b>	84.27(10)	<b>Cl2—P2—N2—P1</b>	108.59(8)



<b>N1—P1—Cl1</b>	103.25(8)	<b>N1—P2—N2—Si2</b>	174.72(19)
<b>N2—P1—Cl1</b>	103.06(8)	<b>Cl2—P2—N2—Si2</b>	−83.39(18)
<b>N1—P1—P2</b>	42.25(7)	<b>P1—P2—N2—Si2</b>	168.0(2)
<b>N2—P1—P2</b>	42.41(7)	<b>Cl1—P1—N2—P2</b>	−109.00(8)
<b>Cl1—P1—P2</b>	112.38(4)	<b>N1—P1—N2—Si2</b>	−175.53(17)
<b>N1—P2—N2</b>	84.54(10)	<b>P2—N1—Si1—C13</b>	9.1(2)
<b>N1—P2—Cl2</b>	102.86(8)	<b>P2—N1—Si1—C1</b>	131.53(17)
<b>N2—P2—Cl2</b>	104.76(8)	<b>P1—N1—Si1—C1</b>	−34.9(2)
<b>N1—P2—P1</b>	42.39(7)	<b>P2—N2—Si2—C25</b>	106.09(19)
<b>N2—P2—P1</b>	42.55(7)	<b>Cl1—P1—N2—Si2</b>	82.16(16)
<b>Cl2—P2—P1</b>	113.34(4)	<b>P2—P1—N2—Si2</b>	−168.8(2)
<b>P2—N1—P1</b>	95.36(11)	<b>P1—N1—Si1—C13</b>	−157.28(18)
<b>P2—N1—Si1</b>	129.52(13)	<b>P2—N1—Si1—C7</b>	−111.22(17)
<b>P1—N1—Si1</b>	134.23(13)	<b>P1—N1—Si1—C7</b>	82.4(2)
<b>P2—N2—P1</b>	95.05(11)	<b>P1—N2—Si2—C25</b>	−89.49(18)
<b>P2—N2—Si2</b>	134.13(13)	<b>P2—N2—Si2—C19</b>	−15.8(2)
<b>P1—N2—Si2</b>	129.65(13)	<b>P1—N2—Si2—C31</b>	28.83(19)
<b>N1—Si1—C13</b>	105.28(11)	<b>N1—Si1—C1—C6</b>	−124.7(2)
<b>N1—Si1—C1</b>	107.89(11)	<b>N2—Si2—C19—C20</b>	−53.0(2)

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043.
- [2] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [3] S. González-Gallardo, F. Breher, *Main Group Biradicaloids*, **2013**.
- [4] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642.
- [5] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 8974–8978.
- [6] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11437–11440.
- [7] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 668–672.
- [8] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2105–2108.
- [9] A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2183–2192.
- [10] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9953–9962.
- [11] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 490–497.
- [12] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664.
- [13] R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2009**, 9304–9311.
- [14] F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962–9972.
- [15] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782.
- [16] A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2183–2192.
- [17] W. Clegg, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *Z. f. Nat., Tl. B Anorg. Chem., Org. Chem.* **1982**, *37*, 423–431.
- [18] R. Kuzora, Diplomarbeit, Universität Rostock, Deutschland, **2009**.
- [19] L. Freedman, G. O. Doak, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3414–3415.

- [20] D. Dubois, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 4, 488–489.
- [21] R. Kuzora, Doktorarbeit, Universität Rostock Deutschland, **2013**.
- [22] A. Hinz, Doktorarbeit, Universität Rostock, Deutschland, **2015**.
- [23] G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 7815–7880.
- [24] W. Schlenk, M. Brauns, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1915**, 48, 661–669.
- [25] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 217–237.
- [26] O. Schmidt, A. Fuchs, D. Gudat, M. Nieger, W. Hoffbauer, E. Niecke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 995–998.
- [27] E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, O. Schmidt, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3216–3219.
- [28] E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3213–3216.
- [29] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770–12779.
- [30] Y. Hirano, G. Schnakenburg, R. Streubel, E. Niecke, S. Ito, *Helv. Chim. Acta* **2012**, 95, 1723–1729.
- [31] M. Sebastian, O. Schmidt, a. Fuchs, M. Nieger, D. Szieberth, L. Nyulaszi, E. Niecke, *Phos. Sul. Sil. Relat. Elem.* **2004**, 179, 779–783.
- [32] W. W. Schoeller, C. Begemann, E. Niecke, D. Gudat, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10731–10738.
- [33] R. D. Harcourt, T. M. Klapötke, A. Schulz, P. Wolyneć, *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 1850–1853.
- [34] M. Yoshifuji, S. Ito, *Phos. Sul. Sil. Relat. Elem.* **2013**, 188, 140–145.
- [35] S. Ito, Y. Ueta, T. T. T. Ngo, M. Kobayashi, D. Hashizume, J. I. Nishida, Y. Yamashita, K. Mikami, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17610–17616.
- [36] H. Sugiyama, S. Ito, M. Yoshifuji, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2700–2706.
- [37] S. Ito, J. Miura, N. Morita, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, *Comptes Rendus Chim.* **2010**,

- 13, 1180–1184.
- [38] S. Ito, M. Kikuchi, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, T. A. Konovalova, L. D. Kispert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4341–4345.
- [39] S. Ito, J. Miura, N. Morita, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6418–6421.
- [40] A. Rodriguez, F. S. Tham, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4876–4880.
- [41] H. Amii, L. Vranicar, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1344–1345.
- [42] V. Gandon, J. B. Bourg, F. S. Tham, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 155–159.
- [43] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881.
- [44] J. B. Bourg, A. Rodriguez, D. Scheschkewitz, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5741–5745.
- [45] G. Fuks, N. Saffon, L. Maron, G. Bertrand, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13681–13689.
- [46] P. Henke, T. Pankewitz, W. Kloppe, F. Breher, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8141–8145.
- [47] W. A. Merrill, R. J. Wright, C. S. Stanciu, M. M. Olmstead, J. C. Fetting, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7097–7105.
- [48] H. Cox, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4600–4604.
- [49] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12478–12481.
- [50] S. H. Zhang, H. W. Xi, K. H. Lim, Q. Meng, M. B. Huang, C. W. So, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4258–4263.
- [51] X. Wang, Y. Peng, M. M. Olmstead, J. C. Fetting, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14164–14165.

- [52] B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 1–65.
- [53] J. a C. Clyburne, N. McMullen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 73–99.
- [54] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [55] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3913–3916.
- [56] A. Hinz, A. Schulz, W. W. Seidel, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2014**, 11682–11690.
- [57] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 2776–2779.
- [58] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3913–3916.
- [59] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1363–1366.
- [60] A. Hinz, J. Rothe, A. Schulz, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6044–6052.
- [61] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 745–751.
- [62] G. L. Closs, S. L. Buchwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3857–3858.
- [63] W. Adam, J. Sendelbach, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5316–5322.
- [64] W. Adam, W. T. Borden, C. Burda, H. Foster, T. Heidenfelder, M. Heubes, D. A. Hrovat, F. Kita, S. B. Lewis, D. Scheutzow, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 593–594.
- [65] M. Abe, W. Adam, W. T. Borden, M. Hattori, D. A. Hrovat, M. Nojima, K. Nozaki, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 574–582.
- [66] M. Abe, W. Adam, W. M. Nau, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11304–11310.
- [67] M. Abe, C. Ishihara, S. Kawanami, A. Masuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10–11.
- [68] D. Y. Zhang, D. A. Hrovat, M. Abe, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12823–12828.
- [69] M. Abe, H. Furunaga, D. Ma, L. Gagliardi, G. J. Bodwell, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7612–7619.
- [70] T. Nakamura, L. Gagliardi, M. Abe, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 300–307.

- [71] W. Adam, H. Platsch, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6896–6898.
- [72] T. Nakamura, A. Takegami, M. Abe, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1956–1960.
- [73] F. Kita, W. Adam, P. Jordan, W. M. Nau, J. Wirz, A. Hubland, V. Uni, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9265–9275.
- [74] W. Adam, M. Diefenbach, V. Martí, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 592–596.
- [75] W. Adam, H. García, M. Diederling, V. Martí, M. Olivucci, E. Palomares, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12192–12199.
- [76] Y. F. M. Abe, S. Watanabe, H. Tamura, S. Boinapally, K. Kanahara, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1940–1948.
- [77] W. Adam, K. Goller, T. Kamme, K. Peters, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 308–316.
- [78] J. S. Adams, R. B. Weisman, P. S. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9115–9121.
- [79] M. Abe, W. Adam, M. Hara, M. Hattori, T. Majima, M. Nojima, K. Tachibana, S. Tojo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6540–6541.
- [80] T. Nakagaki, T. Sakai, T. Mizuta, Y. Fujiwara, M. Abe, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10395–10404.
- [81] H. Bladt, S. G. Calera, J. M. Goodman, R. J. Less, V. Naseri, A. Steiner, D. S. Wright, S. Gonzalez Calera, J. M. Goodman, R. J. Less, et al., *Chem. Commun.* **2009**, 6637–6639.
- [82] R. Detsch, E. Niecke, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1119–1124.
- [83] P. J. Bonasia, D. E. Gindelberger, B. O. Dabbousi, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5209–5214.
- [84] P. J. Bonasia, V. Christou, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6777–6781.
- [85] K. E. Flick, P. J. Bonasia, D. E. Gindelberger, J. E. B. Katari, D. Schwartz, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *50*, 674–675.
- [86] M. Aslam, R. A. Bartlett, E. Block, M. M. Olmstead, P. P. Power, E. Gary, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1674–1675.
- [87] A. Hinz, R. Kuzora, A. Rölke, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Eur. J. Inorg.*

- Chem.* **2016**, 3611–3619.
- [88] E. Miliordos, K. Ruedenberg, S. S. Xantheas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5736–5739.
- [89] A. D. Bond, E. L. Doyle, F. García, R. a Kowenicki, D. Moncrieff, M. McPartlin, L. Riera, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2271–2276.
- [90] F. Soymosi, R. Barthos, A. Kecskemeti, *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 350, 30–37.
- [91] L. Bugyi, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **1997**, 385, 365–375.
- [92] S. Wang, T. Ishihara, Y. Takita, *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, 228, 167–176.
- [93] P. Griess, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1864**, 154, 667–731.
- [94] E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 297–368.
- [95] G. L'abbe, *Chem. Rev.* **1969**, 69, 345–363.
- [96] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5320–5374.
- [97] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 612–618.
- [98] E. Niecke, M. Nieger, R. Detsch, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 797–799.
- [99] R. Detsch, E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 321–330.
- [100] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 406–407.
- [101] M. Y. Darensbourg, M. Pala, S. A. Houlston, K. P. Kidwell, D. Spencer, S. S. Chojnacki, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1487–1493.
- [102] M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7126–7130.
- [103] C. J. E. Riedel, *Anorganische Chemie*, **2007**.
- [104] W. Meichle, H. Otto, *Arch. Pharm.* **1989**, 322, 43–48.
- [105] V. S. R. J. Mills, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1565–1568.
- [106] W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2041–2046.
- [107] W. P. Weber, G. W. Gokel, I. K. Ugi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, 11, 530–531.

- [108] W. P. Weber, G. W. Gokel, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 1637–1640.
- [109] T. Mathieson, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Trans.* **2001**, 1196–1200.
- [110] E. Miliordos, K. Ruedenberg, S. S. Xantheas, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5848–5851.
- [111] M. a. Fernandes, M. Layh, B. Omondi, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2002**, *58*, 384–385.
- [112] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, 1–40.
- [113] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203–250.
- [114] R. Keat, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 89–116.
- [115] N. Burford, T. S. Cameron, K. C. Lam, D. J. LeBlanc, C. L. B. Macdonald, A. D. Phillips, A. L. Rheingold, L. Stark, D. Walsh, *Can. J. Chem. Can. Chim.* **2001**, *79*, 342–348.
- [116] H. J. Chen, R. C. Haltiwanger, T. G. Hill, M. L. Thompson, D. E. Coons, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4725–4730.
- [117] J. Rothe, Masterarbeit, Universität Rostock, Deutschland, **2013**.
- [118] N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8245–8251.
- [119] N. Burford, J. A. C. Clyburne, M. S. W. Chan, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3204–3206.
- [120] D. M. Choquette, M. J. Timm, J. L. Hobbs, M. M. Rahim, K. J. Ahmed, R. P. Planalp, *Organometallics* **1992**, *11*, 529–534.
- [121] R. Jefferson, J. R. Nixon, T. M. Painter, R. Keat, L. Stobbs, *Phys. Sci. Basis*, Cambridge University, Cambridge, **1973**, pp. 1–30.
- [122] H. Maruyama, H. Nakano, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1348–1352.
- [123] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- [124] M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7126–7130.
- [125] D. Savoia, C. Trombini, Umani-Ronchi A., *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1887–1896.



- [126] J. Das, S. N. Patil, R. Awasthi, C. P. Narasimhulu, S. Trehan, *Synthesis (Stuttg)*. **2005**, 1801–1806.
- [127] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2013 Progr. Solut. Cryst. Struct.*, Universität Göttingen, Deutschland, **2013**.
- [128] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2013 Progr. Refinement Cryst. Struct.*, Universität Göttingen, Deutschland, **2013**.
- [129] G. M. Sheldrick, *SADABS*, Version 2, Universität Göttingen, Deutschland, **2004**.